

PATENT
0171-1023P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: HASEGAWA, Koji et al Conf.:
Appl. No.: NEW Group:
Filed: September 29, 2003 Examiner:
For: NOVEL ESTER COMPOUNDS, POLYMERS, RESIST
COMPOSITIONS AND PATTERNING PROCESS

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

September 29, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

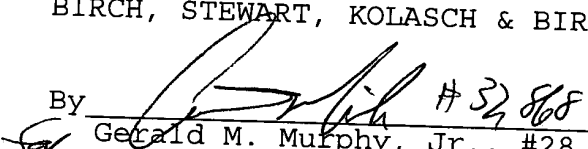
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-285161	September 30, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By  # 52868
Gerald M. Murphy, Jr., #28,977

GMM/smt
0171-1023P

Attachment(s)

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

HASEG,
September
BSK3, 44
703-205-
0171-1021
10.

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-285161

[ST.10/C]:

[JP2002-285161]

出 願 人

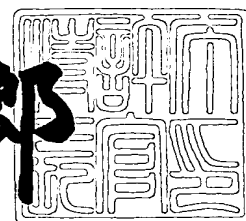
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2003年 2月21日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3009609

【書類名】 特許願

【整理番号】 14399

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G03F 07/039

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 長谷川 幸士

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 金生 剛

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 渡辺 武

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

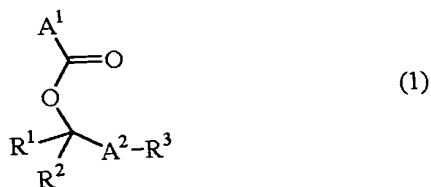
【書類名】 明細書

【発明の名称】 エステル化合物、高分子化合物、レジスト材料、及びパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で示されるエステル化合物。

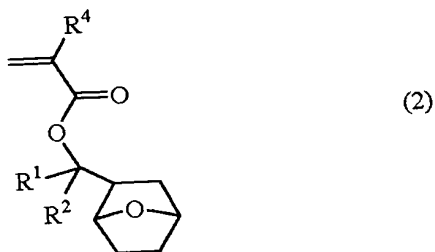
【化 1】



(式中、 A^1 は炭素-炭素二重結合を有する重合性官能基を示す。 A^2 はフランジイル、テトラヒドロフランジイル又はオキサノルボルナンジイルから選ばれる 2 価の基を示す。 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に炭素数 1~10 の直鎖状、分岐状又は環状の 1 価炭化水素基を示す。又は、 R^1 、 R^2 は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよい。 R^3 は水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数 1~10 の直鎖状、分岐状又は環状の 1 価炭化水素基を示す。)

【請求項 2】 下記一般式 (2) で示される請求項 1 記載のエステル化合物

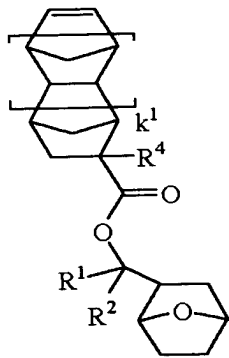
【化 2】



(式中、 R^1 、 R^2 は上記と同様である。 R^4 は水素原子又はメチル基を示す。)

【請求項 3】 下記一般式 (3) で示される請求項 1 記載のエステル化合物

【化 3】



(3)

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^4 は上記と同様である。 k^1 は0又は1である。)

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のエステル化合物から得られる繰り返し単位を含有することを特徴とする高分子化合物。

【請求項 5】 請求項 4 に記載の高分子化合物をベース樹脂として含有することを特徴とするレジスト材料。

【請求項 6】 請求項 5 に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトリソマスクを介して高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微細加工技術に適した化学増幅型レジスト材料のベース樹脂用高分子化合物の単量体として有用な新規エステル化合物、該エステル化合物を単量体として含有する高分子化合物及び該高分子化合物をベース樹脂として含有するレジスト材料に関し、更には該レジスト材料を用いたパターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィが有望視さ

れている。中でもKrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光を光源としたフォトリソグラフィは、 $0.3\mu\text{m}$ 以下の超微細加工に不可欠な技術としてその実現が切望されている。

【0003】

KrFエキシマレーザー用レジスト材料では、実用可能レベルの透過性とエッチング耐性を合わせ持つポリヒドロキシスチレンが事実上の標準ベース樹脂となっている。ArFエキシマレーザー用レジスト材料では、ポリアクリル酸又はポリメタクリル酸の誘導体や脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物等の材料が検討されている。いずれの場合にも、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ易溶性部位の一部又は全部を適当な酸脱離性基で保護するのをその基本形としており、酸脱離性保護基を種々選択することにより、レジスト材料全体としての性能を調整している。

【0004】

酸脱離性保護基の例としては、tert-ブトキシカルボニル（特公平2-27660号公報等記載）、tert-ブチル（特開昭62-115440号公報、J. Photopolym. Sci. Technol. 7[3], 507(1994)等記載）、2-テトラヒドロピラニル（特開平2-80515号、特開平5-88367号公報等記載）、1-エトキシエチル（特開平2-19847号、特開平4-215661号公報等記載）等が挙げられる。しかしながら、パターンルールのより一層の微細化が求められるなか、これらの酸脱離性保護基のいずれもが満足な性能を発揮しているとは言えない。

【0005】

即ち、tert-ブトキシカルボニルやtert-ブチルは酸に対する反応性が著しく低く、露光前後での溶解速度差を確保するためには、かなりの量のエネルギー線照射を行って十分量の酸を発生させなければならない。酸発生剤を強酸発生型のものにすれば、酸の発生量が少なくても反応は進行するので、露光量は比較的強く抑えることができる。しかしながら、その場合には空気中の塩基性物質による発生酸の失活の影響が相対的に大きくなり、パターンがT-トップ形状になる等の問題を引き起こす。一方、2-テトラヒドロピラニルや1-エトキシ

エチルは、酸に対する反応性が高すぎるために加熱処理を待つことなく露光による酸発生のみで無秩序に脱離反応が進んでしまい、露光-加熱処理・現像間での寸法変化が大きい。更に、カルボン酸の保護基に用いた場合には、アルカリに対する溶解阻止効果が低いために未露光部の溶解速度が高く、現像時に膜減りが起こり、それを防ぐために高置換体を用いると耐熱性が極端に落ちるといった欠点も有する。いずれの場合にも、露光前後での溶解速度差が確保できず、その結果レジスト材料としては極めて低解像のものとなる。

【0006】

また、上述の酸脱離性保護基を用いたレジスト材料では、いずれの場合も転写されるパターンの密な領域と粗い領域においてそれぞれ所望のパターンを同一の露光量で得ることができない、即ち、疎密依存性が大きいという共通の問題がある。具体的には、例えばライン・アンド・スペースを形成する場合、密集線を寸法制御よく解像する露光量で孤立線を形成した場合、所望の寸法よりも細い線幅で仕上がってしまうのである。この現象は、露光により発生した酸の拡散距離が長いために起こると考えられる。発生酸の拡散は系内の疎水性を高めると助長される傾向にあるが、(メタ)アクリル系樹脂、脂環主鎖系樹脂ともにエッチング耐性を向上させるためにかなり炭素密度を高めてきており、結果としてより発生酸の拡散を促し、疎密依存性を大きくしてしまっているのである。実際にArFエキシマレーザーが用いられる極めて微細なパターンサイズでは、疎密依存性の大きいレジスト材料では孤立線が消失してしまい、実用に耐えない。パターンルールのより一層の微細化が求められる中、感度、解像性、エッチング耐性において優れた性能を発揮することに加え、更に疎密依存性の小さいレジスト材料が必要とされているのである。

【0007】

【特許文献1】

特公平2-27660号公報

【特許文献2】

特開昭62-115440号公報

【特許文献3】

特開平 2-80515 号公報

【特許文献 4】

特開平 5-88367 号公報

【特許文献 5】

特開平 2-19847 号公報

【特許文献 6】

特開平 4-215661 号公報

【非特許文献 1】

J. Photopolym. Sci. Technol. 7 [3], 5
07 (1994)

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、(1) 酸分解性に優れ、かつ露光により発生する酸の拡散を制御できる高分子化合物を与えるエステル化合物、(2) ベース樹脂としてレジスト材料に配合した場合に従来品を大きく上回る感度と解像性を有し、加えて疎密依存性の小さい高分子化合物、(3) 該高分子化合物をベース樹脂とするレジスト材料、及び(4) 該レジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

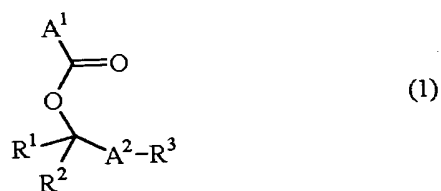
本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、後述の方法により、下記一般式(1)で示されるエステル化合物が高収率かつ簡便に得られること、更に、このエステル化合物を用いて得られた高分子化合物が、エキシマレーザ—露光波長での透明性が高く、これをベース樹脂として用いたレジスト材料が高感度、高解像性を有し、かつ疎密依存性に優れること、そしてこのレジスト材料が精密な微細加工に極めて有効であることを知見した。

【0010】

即ち、本発明は下記のエステル化合物及び高分子化合物を提供する。

(I) 下記一般式(1)で示されるエステル化合物。

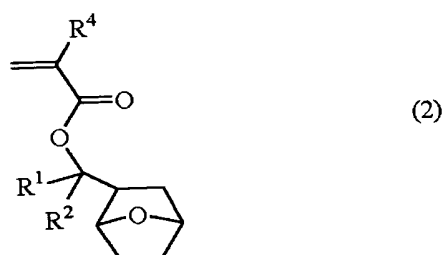
【化 4】



(式中、 A^1 は炭素-炭素二重結合を有する重合性官能基を示す。 A^2 はフランジイル、テトラヒドロフランジイル又はオキサノルボルナンジイルから選ばれる2価の基を示す。 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。又は、 R^1 、 R^2 は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよい。 R^3 は水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。)

(I I) 下記一般式(2)で示される(I)記載のエステル化合物。

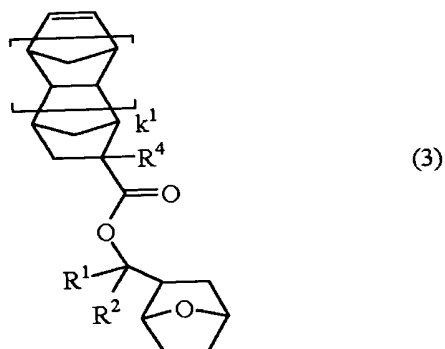
【化 5】



(式中、 R^1 、 R^2 は上記と同様である。 R^4 は水素原子又はメチル基を示す。)

(I I I) 下記一般式(3)で示される(I)記載のエステル化合物。

【化 6】



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^4 は上記と同様である。 k^1 は0又は1である。)

また、本発明は下記の高分子化合物を提供する。

(IV) 上記(I)～(III)のいずれか1項記載のエステル化合物から得られる繰り返し単位を含有することを特徴とする高分子化合物。

また、本発明は下記のレジスト材料を提供する。

(V) 上記(IV)に記載の高分子化合物をベース樹脂として含有することを特徴とするレジスト材料。

更に、本発明は下記のパターン形成方法を提供する。

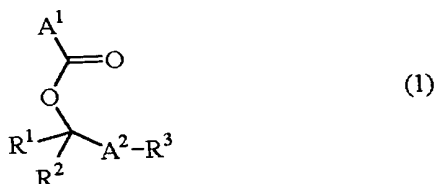
(VI) 上記(V)に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトリソマスクを介して高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0011】

以下、本発明につき更に詳細に説明する。

本発明のエステル化合物は、下記一般式(1)で示されるものである。

【化7】



【0012】

ここで、 A^1 は炭素-炭素二重結合を有する重合性官能基を示す。具体的には、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、ノルボルネニル基、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデセニル基を例示できる。

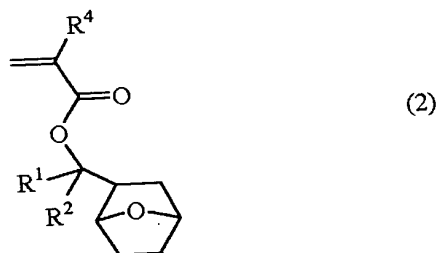
A^2 はフランジイル、テトラヒドロフランジイル又はオキサノルボルナンジイルから選ばれる2価の基を示す。具体的には、フラン-2,4-ジイル、フラン-2,5-ジイル、テトラヒドロフラン-2,4-ジイル、テトラヒドロフラン-2,5-ジイル、7-オキサノルボルナン-1,2-ジイル、7-オキサノルボルナン-1,3-ジイルを示す。 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に炭素数1～10の直

鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の1価炭化水素基を示し、具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-アミル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプチル、ビスクロ[2. 2. 2]オクチル、ビスクロ[3. 3. 1]ノニル、ビスクロ[4. 4. 0]デカニル、アダマンチル等を例示できる。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に好ましくは炭素数3~20、特に4~15の脂肪族炭化水素環を形成してもよい。形成する環として具体的には、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン、ビスクロ[2. 2. 2]オクタン、ビスクロ[3. 3. 1]ノナン、ビスクロ[4. 4. 0]デカン、アダマンタン等を例示できる。 R^3 は水素原子又は酸素原子等のヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示し、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシアルコキシアルキル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルコキシ基、カルボニルオキシアルキル基、アルキルカルボニルオキシアルキル基等が挙げられる。具体的にはヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、メトキシメチル、メトキシエチル、メトキシエトキシメチル、メトキシカルボニル、ホルミルオキシ、アセトキシ、ピバロイルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ホルミルオキシメチル、アセトキシメチル、ピバロイルオキシメチル、シクロヘキシルオキシメチル等を例示できる。

【0013】

上記一般式(1)で示されるエステル化合物としては、特に下記一般式(2)で示されるエステル化合物であることが好ましい。

【化 8】

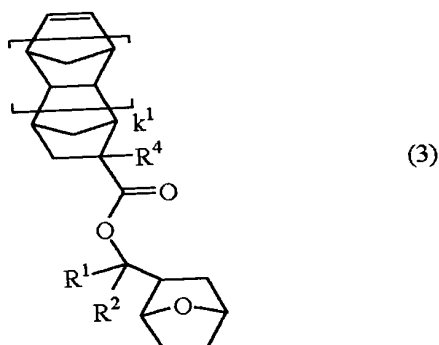


ここで、 R^1 、 R^2 は上記と同様である。 R^4 は水素原子又はメチル基を示す。

【0014】

上記一般式(1)で示されるエステル化合物としては、特に下記一般式(3)で示されるエステル化合物であることが好ましい。

【化 9】



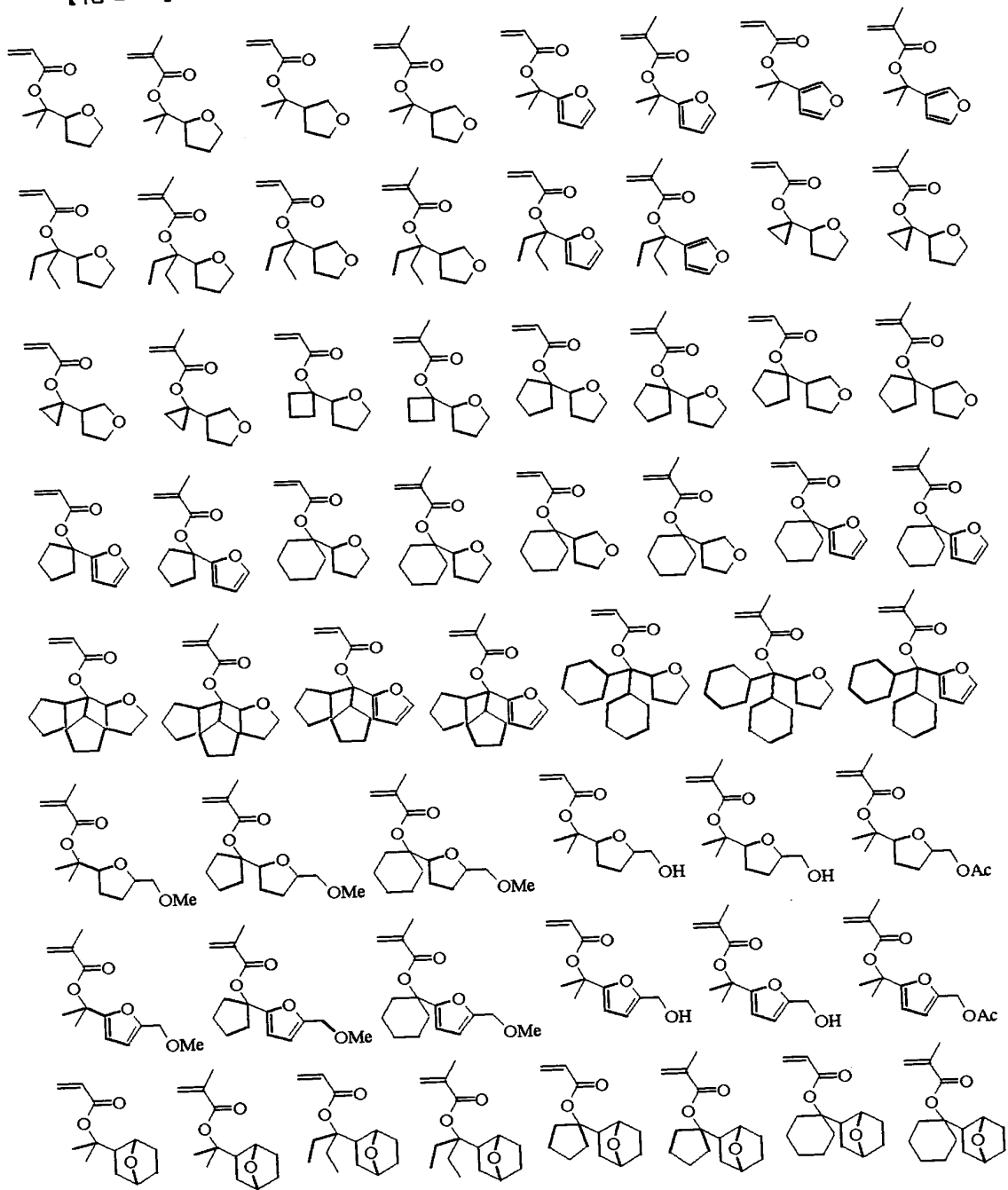
ここで、 R^1 、 R^2 及び R^4 は、上記と同様である。 k^1 は0又は1である。

【0015】

上記一般式(1)～(3)で示されるエステル化合物として、具体的には下記ものを例示できる。

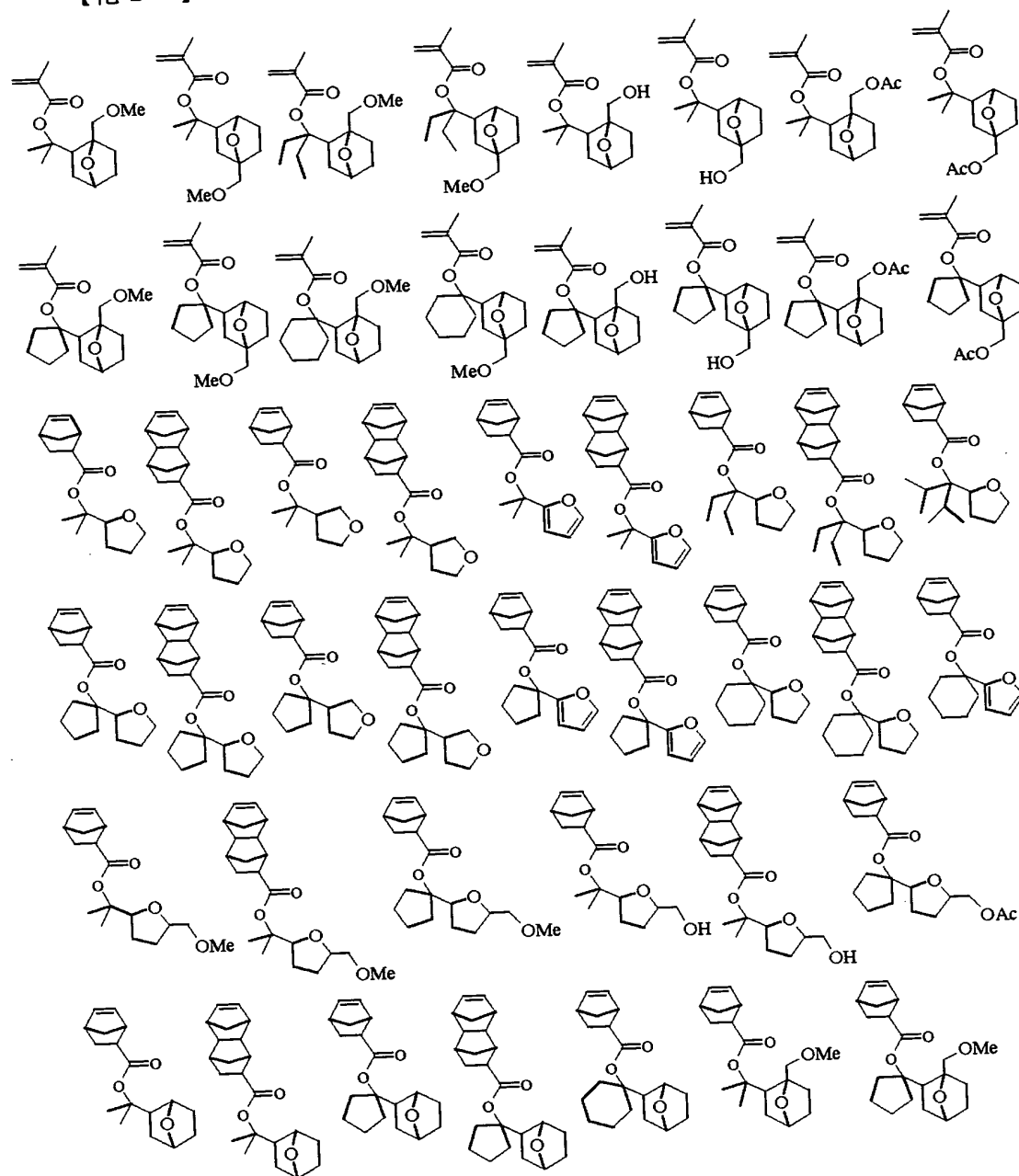
【0016】

【化 1 0】



【 0 0 1 7 】

【化 11】



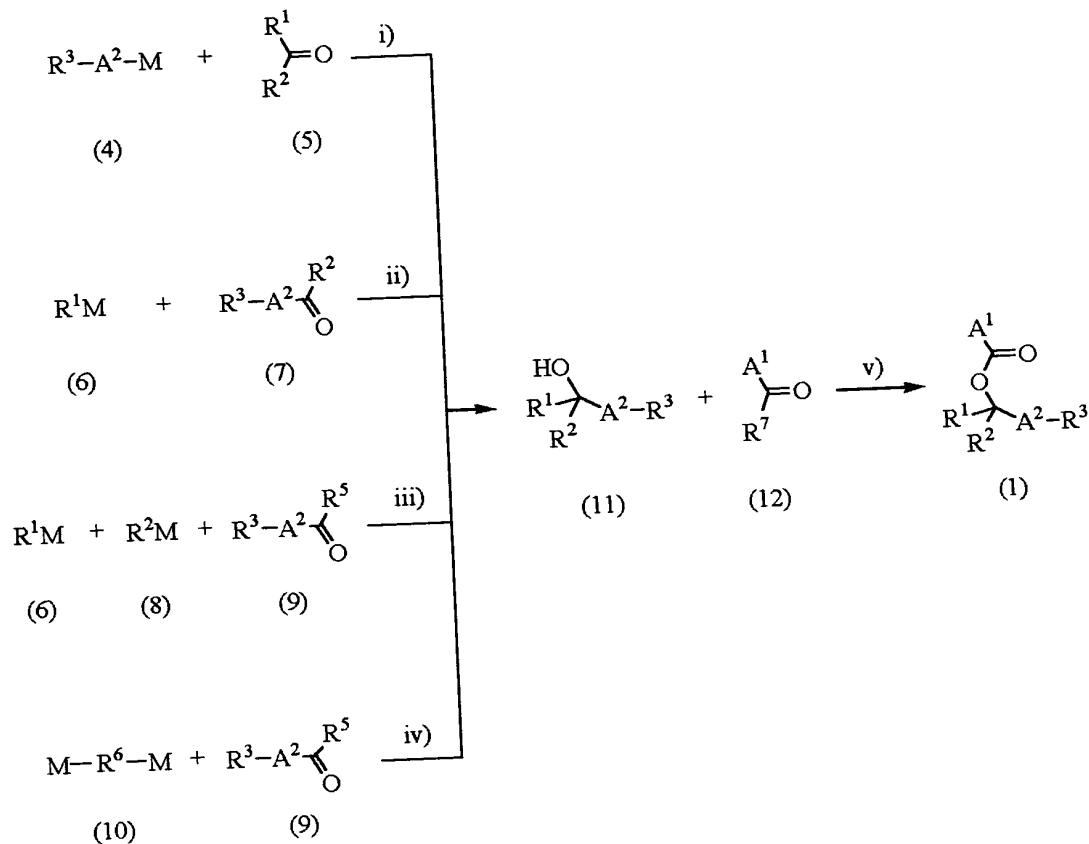
【0018】

本発明の式(1)で示されるエステル化合物は、例えば、下記反応式に示したように、第一工程として、後述するi)～iv)の方法により式(11)で示される中間体アルコール化合物を得た後、第二工程として、この式(11)のアルコール化合物の水酸基を後述するv)の方法によりエステル化することにより得

ることができるが、これに限定されるものではない。

【0019】

【化12】



(式中、 A^1 、 A^2 及び $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は上記と同様である。 R^5 はハロゲン原子又は $-\text{OR}^8$ を示す。 R^6 は、 R^1 、 R^2 が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成する場合の R^1 と R^2 とが結合して形成する2価の炭化水素基($-\text{R}^1-\text{R}^2-$)を示す。 R^7 は水酸基又はハロゲン原子を示す。 R^8 はメチル基又はエチル基を示す。 M は Li 、 Na 、 K 、 Mg 又は Zn を示し、 P はハロゲン原子を示す。)

【0020】

第一工程の上記反応式中 i) ~ iv) によるアルコール化合物 (11) の合成方法について以下に詳述する。

i) 第一の方法としては、有機金属試薬 (4) のケトン化合物 (5) への求核付加反応により中間体アルコール化合物 (11) を合成できる。

有機金属試薬(4)の使用量は、ケトン化合物(5) 1モルに対して、0.5～2.0モル、特に0.9～1.2モルとすることが望ましい。溶媒としてテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、1,4-ジオキサン等のエーテル類、n-ヘキサン、n-ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン等の炭化水素類が好ましく、これらの溶媒を単独もしくは混合して使用することができる。反応温度、反応時間は、条件により種々異なるが、例えば、有機金属試薬としてGrignard試薬〔式(4)において、MがMgPの場合〕を用いる場合は、反応温度を-20～80℃、好ましくは0～50℃で行う。反応時間はガスクロマトグラフィー(GC)やシリカゲル薄層クロマトグラフィー(TLC)で反応を追跡して反応を完結させることが収率の点で望ましいが、通常0.5～10時間程度である。反応混合物から通常の水系後処理(aqueous work-up)により中間体アルコール化合物(11)を得ることができ、必要があれば蒸留、クロマトグラフィー等の常法に従って精製することができる。

【0021】

ii) 第二の方法としては、有機金属試薬(6)のケトン化合物(7)への求核付加反応により中間体アルコール化合物(11)を合成できる。

有機金属試薬(6)の使用量は、ケトン化合物(7) 1モルに対して、1.0～3.0モル、特に1.1～1.5モルとすることが望ましい。溶媒としてテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、1,4-ジオキサン等のエーテル類、n-ヘキサン、n-ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン等の炭化水素類が好ましく、これらの溶媒を単独もしくは混合して使用することができる。反応温度、反応時間は、条件により種々異なるが、例えば、有機金属試薬としてGrignard試薬〔式(6)において、MがMgPの場合〕を用いる場合は、反応温度を-20～80℃、好ましくは0～50℃で行う。反応時間はガスクロマトグラフィー(GC)やシリカゲル薄層クロマトグラフィー(TLC)で反応を追跡して反応を完結させることが収率の点で望ましいが、通常0.5～10時間程度である。反応混合物から通常の水系後処理(aqueous work-up)により中間体アルコール化合物(11)を得る

ことができ、必要があれば蒸留、クロマトグラフィー等の常法に従って精製することができる。

【0022】

i i i) 第三の方法として、有機金属試薬 (6) 及び (8) のカルボニル化合物 (9) への求核付加反応により中間体アルコール化合物 (11) を合成できる。

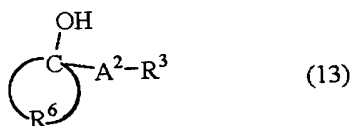
【0023】

有機金属試薬 (6) 及び (8) の使用量は、カルボニル化合物 (9) 1 モルに対して、2.0～5.0 モル、特に 2.0～3.0 モルとすることが望ましい。溶媒としてテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、1,4-ジオキサン等のエーテル類、n-ヘキサン、n-ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン等の炭化水素類が好ましく、これらの溶媒を単独もしくは混合して使用することができる。反応温度、反応時間は、条件により種々異なるが、例えば、有機金属試薬として Grignard 試薬 {式 (6) 及び (8) において、M が Mg の場合} を用いる場合は、反応温度を 0～100℃、好ましくは 20～70℃で行う。反応時間はガスクロマトグラフィー (GC) やシリカゲル薄層クロマトグラフィー (TLC) で反応を追跡して反応を完結させることが収率の点で望ましいが、通常 0.5～10 時間程度である。反応混合物から通常の水系後処理 (aqueous work-up) により中間体アルコール化合物 (11) を得ることができ、必要があれば蒸留、クロマトグラフィー等の常法に従って精製することができる。

【0024】

i v) 第四の方法として、一般式 (11) で示される中間体アルコール化合物が下記一般式 (13)

【化 13】



で示される場合、即ち R^1 、 R^2 が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成する場合、有機金属試薬 (10) のカルボニル化合物

(9) への求核付加反応により中間体アルコール化合物(11)を合成できる。

【0025】

有機金属試薬(10)の使用量は、カルボニル化合物(9)1モルに対して、1.0~3.0モル、特に1.1~1.5モルとすることが望ましい。溶媒としてテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、1,4-ジオキサン等のエーテル類、n-ヘキサン、n-ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン等の炭化水素類が好ましく、これらの溶媒を単独もしくは混合して使用することができる。反応温度、反応時間は、条件により種々異なるが、例えば、有機金属試薬としてGrignard試薬(式(10)において、MがMgPの場合)を用いる場合は、反応温度を0~100℃、好ましくは20~70℃で行う。反応時間はガスクロマトグラフィー(GC)やシリカゲル薄層クロマトグラフィー(TLC)で反応を追跡して反応を完結させることが収率の点で望ましいが、通常0.5~10時間程度である。反応混合物から通常的水系後処理(aqueous work-up)により中間体アルコール化合物(11)を得ることができ、必要があれば蒸留、クロマトグラフィー等の常法に従って精製することができる。

【0026】

v) 第二工程は、先の段階で生じたアルコール性水酸基のエステル化である。反応は公知の方法により容易に進行するが、例えばエステル化剤として酸クロリドを用いる場合(式(12)において、 R^7 が塩素原子の場合)は、無溶媒あるいは塩化メチレン、トルエン、ヘキサン等の溶媒中、中間体アルコール化合物、メタクリル酸クロリド、ノルボルネンカルボン酸クロリド等の対応する酸クロリド、トリエチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の塩基を順次又は、同時に加え、必要に応じ、冷却あるいは加熱する等して行うのがよい。また、カルボン酸を用いる場合(式(12)において、 R^7 が水酸基の場合)は、N,N-ジシクロヘキシルカルボジイミド等の縮合剤を用いる方法がよい。

【0027】

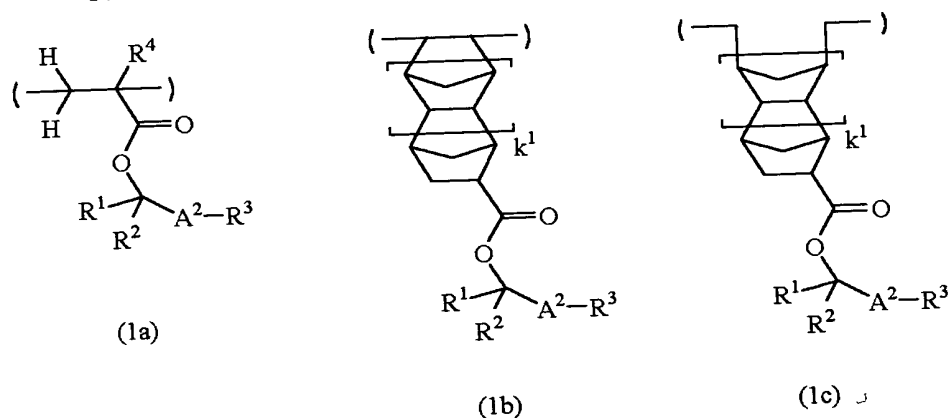
本発明の高分子化合物は、一般式(1)で示されるエステル化合物から得られる繰り返し単位を含有することを特徴とする高分子化合物である。

【0028】

一般式(1)で示されるエステル化合物から得られる繰り返し単位として、具体的には下記式(1a)～(1c)を挙げることができる。

【0029】

【化14】



(式中、 A^2 、 $R^1 \sim R^4$ 、及び k^1 は上記と同様である。)

【0030】

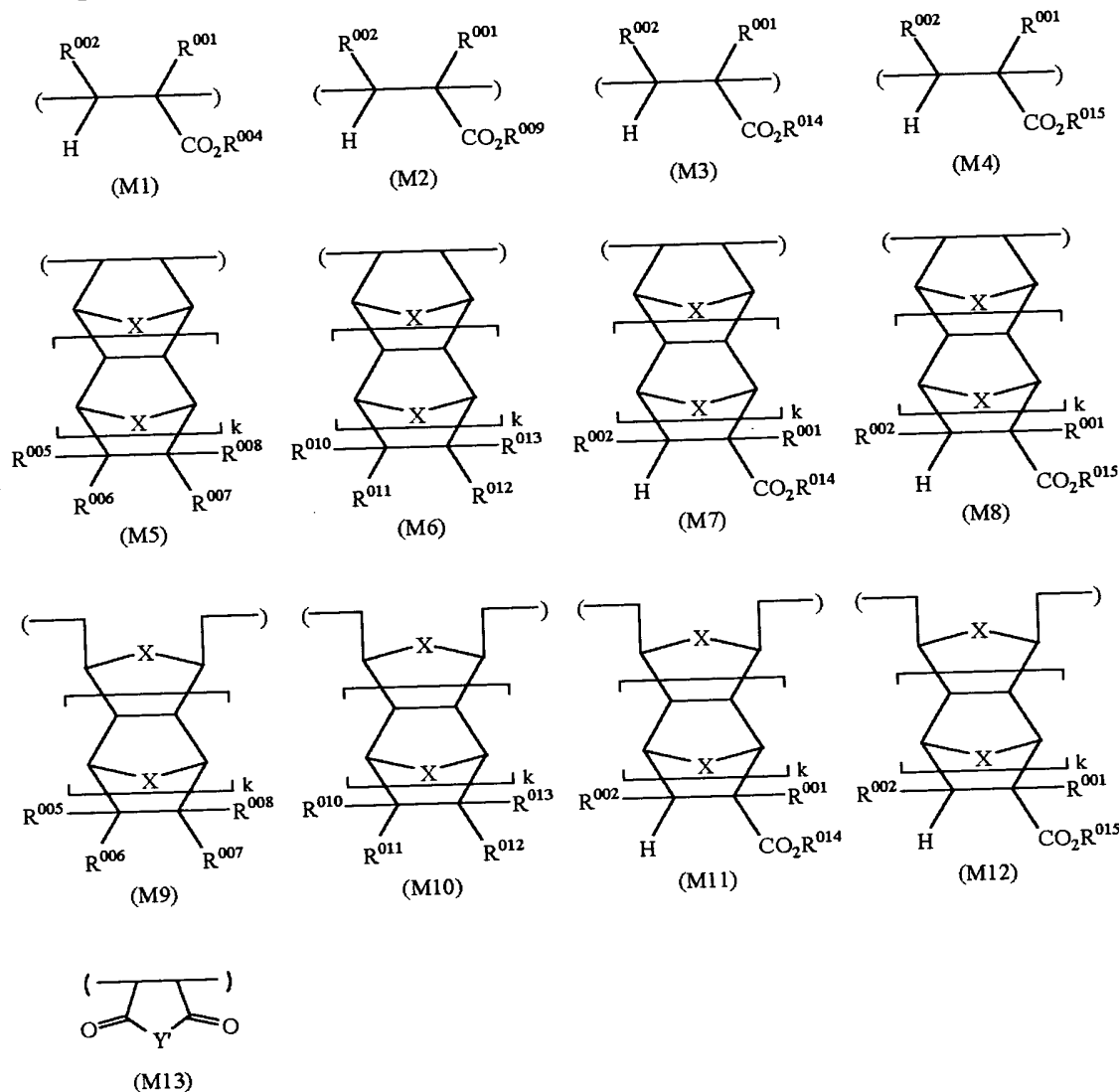
また、本発明の高分子化合物には、上記一般式(1a)～(1c)で示される繰り返し単位に加え、他の重合性二重結合を含有する単量体から得られる繰り返し単位を含有することができる。

【0031】

重合性二重結合を含有する単量体から得られる繰り返し単位としては、下記一般式(M1)～(M13)で示されるものを例示することができる。

【0032】

【化 15】



(式中、 R^{001} は水素原子、メチル基又は $CH_2CO_2R^{003}$ を示す。 R^{002} は水素原子、メチル基又は CO_2R^{003} を示す。 R^{003} は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{004} は水素原子又は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示す。 $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{005} \sim R^{008}$ は互いに結合して環を形成していてもよく、その場合には $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結

合又は炭素数 1～15 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。R⁰⁰⁹ は炭素数 2～15 のエーテル、アルデヒド、ケトン、エステル、カーボネート、酸無水物、アミド、イミドから選ばれる少なくとも 1 種の部分構造を含有する 1 価の炭化水素基を示す。R⁰¹⁰～R⁰¹³ の少なくとも 1 個は炭素数 2～15 のエーテル、アルデヒド、ケトン、エステル、カーボネート、酸無水物、アミド、イミドから選ばれる少なくとも 1 種の部分構造を含有する 1 価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1～15 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R⁰¹⁰～R⁰¹³ は互いに結合して環を形成していてもよく、その場合には R⁰¹⁰～R⁰¹³ の少なくとも 1 個は炭素数 1～15 のエーテル、アルデヒド、ケトン、エステル、カーボネート、酸無水物、アミド、イミドから選ばれる少なくとも 1 種の部分構造を含有する 2 価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数 1～15 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。R⁰¹⁴ は炭素数 7～15 の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示す。R⁰¹⁵ は酸不安定基を示す。X は CH₂、酸素原子又は硫黄原子を示す。k は 0 又は 1 である。)

【0033】

R⁰⁰¹ は水素原子、メチル基又は CH₂CO₂R⁰⁰³ を示す。R⁰⁰³ の具体例については後述する。R⁰⁰² は水素原子、メチル基又は CO₂R⁰⁰³ を示す。R⁰⁰³ は炭素数 1～15 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、エチルシクロペンチル基、ブチルシクロペンチル基、エチルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基等を例示できる。

【0034】

R⁰⁰⁴ は水素原子又は炭素数 1～15 のカルボキシ基又は水酸基を含有する 1 価の炭化水素基を示し、具体的には水素原子、カルボキシエチル、カルボキシブチル、カルボキシシクロペンチル、カルボキシシクロヘキシル、カルボキシノルボルニル、カルボキシアダマンチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、ヒ

ドロキシシクロペンチル、ヒドロキシシクロヘキシル、ヒドロキシノルボルニル、ヒドロキシアダマンチル等が例示できる。

【0035】

$R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基としては、具体的にはカルボキシ、カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシブチル、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、2-カルボキシエトキシカルボニル、4-カルボキシブトキシカルボニル、2-ヒドロキシエトキシカルボニル、4-ヒドロキシブトキシカルボニル、カルボキシシクロペンチルオキシカルボニル、カルボキシシクロヘキシルオキシカルボニル、カルボキシノルボルニルオキシカルボニル、カルボキシアダマンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロペンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロヘキシルオキシカルボニル、ヒドロキシノルボルニルオキシカルボニル、ヒドロキシアダマンチルオキシカルボニル等が例示できる。炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、エチルシクロペンチル基、ブチルシクロペンチル基、エチルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基等を例示できる。 $R^{005} \sim R^{008}$ は互いに結合して環を形成していてもよく、その場合には $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基としては、具体的には上記カルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基としては、具体的には上記炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のア

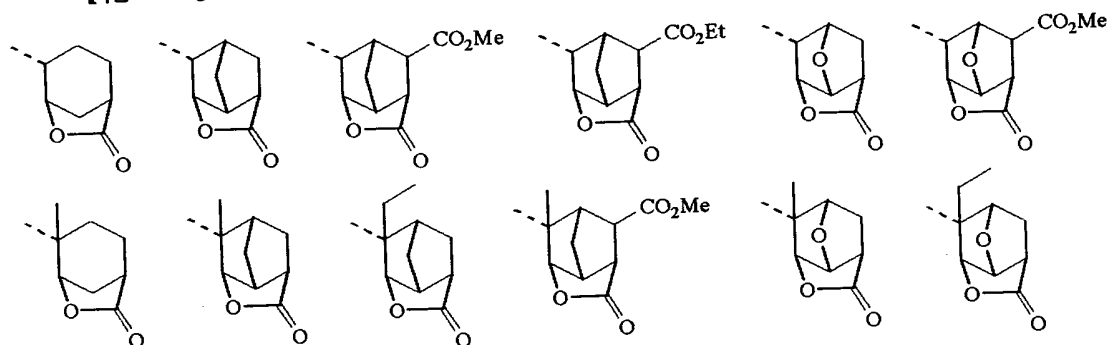
ルキル基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。

【0036】

R^{009} は炭素数2～15のエーテル、アルデヒド、ケトン、エステル、カーボネート、酸無水物、アミド、イミドから選ばれる少なくとも1種の部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、具体的にはメトキシメチル、メトキシエトキシメチル、2-オキソオキソラン-3-イル、2-オキソオキソラン-4-イル、4, 4-ジメチル-2-オキソオキソラン-3-イル、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル、2-オキソ-1, 3-ジオキソラン-4-イルメチル、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル及び下記の基等が例示できる。

【0037】

【化16】



ここで、鎖線は結合手を示す（以下、同様）。また、Meはメチル基、Etはエチル基を示す。

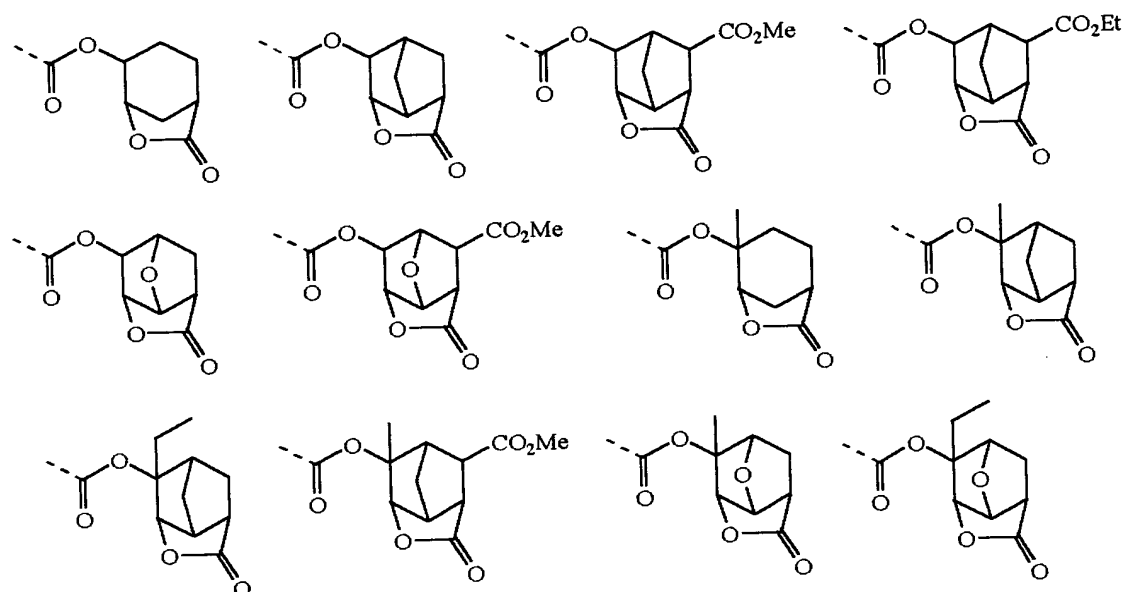
【0038】

$R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数2～15のエーテル、アルデヒド、ケトン、エステル、カーボネート、酸無水物、アミド、イミドから選ばれる少なくとも1種の部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数2～15のエーテル、ケトン、エステル、カーボネート、酸無水物、アミド、イミドから選ばれる少なくとも1種の部分構造を含有する1価の炭化水素基としては、具体的にはメトキシメチル、メトキシメトキシメチル、ホルミル、メチルカルボニル、ホルミルオキシ、アセトキシ、ピバロイルオキシ、ホルミルオキシメチル、アセトキシメチル、ピバロイルオキシメチル、メトキシカルボニル、

2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、4,4-ジメチル-2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、4-メチル-2-オキソオキサ-4-イルオキシカルボニル、2-オキソ-1,3-ジオキソラン-4-イルメチルオキシカルボニル、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イルオキシカルボニル及び下記の基等が例示できる。

【0039】

【化17】



【0040】

炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、具体的には R^{003} で例示したものと同様のものが例示できる。 $R^{010} \sim R^{013}$ は互いに結合して環を形成していてもよく、その場合には $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のエーテル、アルデヒド、ケトン、エステル、カーボネート、酸無水物、アミド、イミドから選ばれる少なくとも1種の部分構造を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。

【0041】

炭素数1～15のエーテル、アルデヒド、ケトン、エステル、カーボネート、酸無水物、アミド、イミドから選ばれる少なくとも1種の部分構造を含有する2価の炭化水素基としては、具体的には2-オキサプロパン-1,3-ジイル、1

、1-ジメチル-2-オキサプロパン-1, 3-ジイル、1-オキソ-2-オキサプロパン-1, 3-ジイル、1, 3-ジオキソ-2-オキサプロパン-1, 3-ジイル、1-オキソ-2-オキサブタン-1, 4-ジイル、1, 3-ジオキソ-2-オキサブタン-1, 4-ジイル等の他、上記炭素数1~15のエーテル、アルデヒド、ケトン、エステル、カーボネート、酸無水物、アミド、イミドから選ばれる少なくとも1種の部分構造を含有する1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基としては、具体的には R^{003} で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。

【0042】

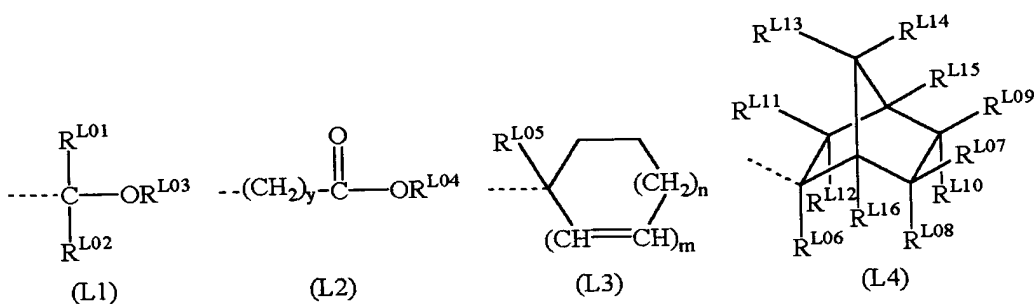
R^{014} は炭素数7~15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示し、具体的にはノルボルニル、ビシクロ[3. 3. 1]ノニル、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デシル、アダマンチル、メチルアダマンチル、エチルアダマンチル、ブチルアダマンチル、ノルボルニルメチル、アダマンチルメチル等を例示できる。

【0043】

R^{015} は酸不安定基を示し、具体的には下記一般式(L1)~(L4)で示される基、炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等を挙げることができる。

【0044】

【化18】



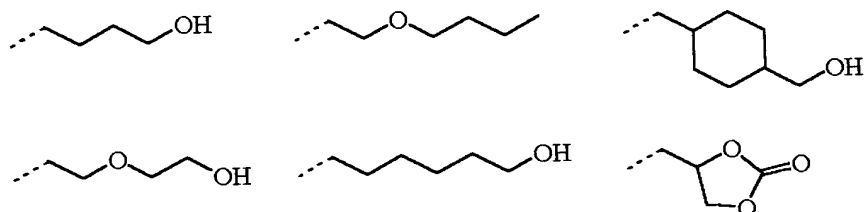
【0045】

式中、 R^{L01} 、 R^{L02} は水素原子又は炭素数1~18、好ましくは1~10の直

鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等が例示できる。 R^{L03} は炭素数1~18、好ましくは1~10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0046】

【化19】



【0047】

R^{L01} と R^{L02} 、 R^{L01} と R^{L03} 、 R^{L02} と R^{L03} とは結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{L01} 、 R^{L02} 、 R^{L03} はそれぞれ炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0048】

R^{L04} は炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は上記一般式(L1)で示される基を示し、三級アルキル基としては、具体的には*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、2-シクロペンチルプロパン-2-イル基、2-シクロヘキシルプロパン-2-イル基、2-(ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)プロパン-2-イル基、2-(アダマンタン-1-イル)プロパン-2-イル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エ

チル-2-アダマンチル基等が例示でき、トリアルキルシリル基としては、具体的にはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-*tert*-ブチルシリル基等が例示でき、オキソアルキル基としては、具体的には3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサソ-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキサソラン-5-イル基等が例示できる。 y は0~6の整数である。

【0049】

R^{L05} は炭素数1~8のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基又は炭素数6~20の置換されていてもよいアリール基を示し、ヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基としては、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等に置換されたもの等が例示でき、置換されていてもよいアリール基としては、具体的にはフェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基等が例示できる。 m は0又は1、 n は0、1、2、3のいずれかであり、 $2m+n=2$ 又は3を満足する数である。

【0050】

R^{L06} は炭素数1~8のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基又は炭素数6~20の置換されていてもよいアリール基を示し、具体的には R^{L05} と同様のもの等が例示できる。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水

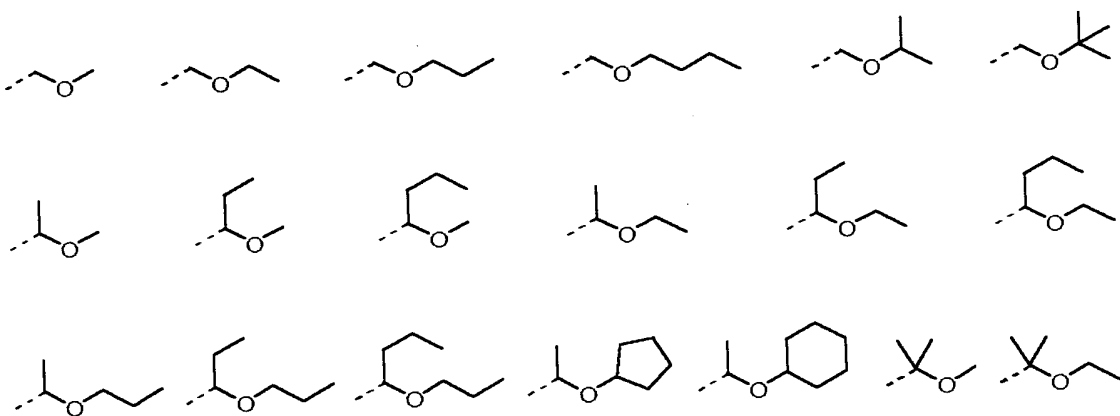
酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等に置換されたもの等が例示できる。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ は互いに結合して環を形成していてもよく（例えば、 R^{L07} と R^{L08} 、 R^{L07} と R^{L09} 、 R^{L08} と R^{L10} 、 R^{L09} と R^{L10} 、 R^{L11} と R^{L12} 、 R^{L13} と R^{L14} 等）、その場合には炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を示し、具体的には上記1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等が例示できる。また、 $R^{L07} \sim R^{L16}$ は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい（例えば、 R^{L07} と R^{L09} 、 R^{L09} と R^{L15} 、 R^{L13} と R^{L15} 等）。

【0051】

上記式(L1)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0052】

【化20】



【0053】

上記式(L1)で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。

【0054】

上記式(L2)の酸不安定基としては、具体的にはtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボ

ニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1, 1-ジエチルプロピル
 オキシカルボニル基、1, 1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1
 -エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシ
 カルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、
 1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエ
 トキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル
 基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

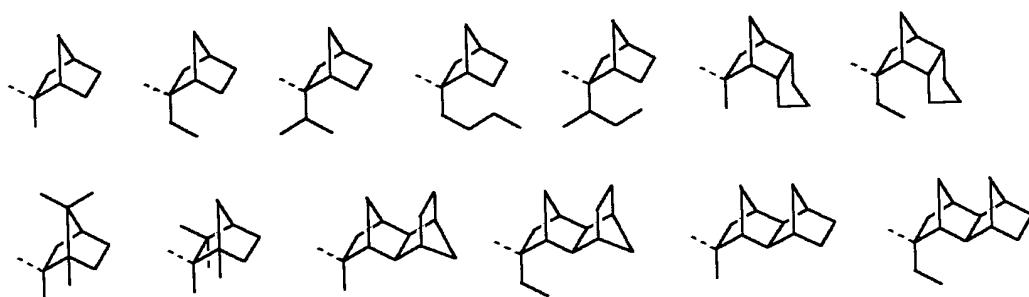
【0055】

上記式(L3)の酸不安定基としては、具体的には1-メチルシクロペンチル
 、1-エチルシクロペンチル、1-n-プロピルシクロペンチル、1-イソプロ
 ピルシクロペンチル、1-n-ブチルシクロペンチル、1-sec-ブチルシク
 ロペンチル、1-シクロヘキシルシクロペンチル、1-(4-メトキシ-n-ブ
 チル)シクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-エチルシクロヘキシル
 、3-メチル-1-シクロペンテン-3-イル、3-エチル-1-シクロペンテ
 ン-3-イル、3-メチル-1-シクロヘキセン-3-イル、3-エチル-1-
 シクロヘキセン-3-イル等が例示できる。

上記式(L4)の酸不安定基としては、具体的には下記の基が例示できる。

【0056】

【化21】



【0057】

また、炭素数4~20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~
 6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基としては、具体
 的には R^{L04} で挙げたものと同様のもの等が例示できる。Xは CH_2 又は酸素原子
 を示す。kは0又は1である。

【0058】

更に本発明の高分子化合物は、上記以外の炭素-炭素二重結合を含有する単量体から得られる繰り返し単位、例えば、メタクリル酸メチル、クロトン酸メチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル等の置換アクリル酸エステル類、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、ノルボルネン、ノルボルネン-5-カルボン酸メチル等の置換ノルボルネン類、無水イタコン酸等の不飽和酸無水物、その他の単量体から得られる繰り返し単位を含んでいてもよい。

【0059】

なお、本発明の高分子化合物の重量平均分子量はポリスチレン換算でのゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定した場合、1,000～500,000、好ましくは3,000～100,000である。この範囲を外れると、エッチング耐性が極端に低下したり、露光前後の溶解速度差が確保できなくなって解像性が低下したりすることがある。

【0060】

本発明の高分子化合物において、各単量体から得られる各繰り返し単位の好ましい含有割合は、例えば以下に示す範囲（モル％）とすることができるが、これに限定されるものではない。

（I）上記式（1）の単量体に基づく式（1a）～（1c）で示される構成単位の1種又は2種以上を0モル％を超え100モル％、好ましくは10～80モル％、より好ましくは20～60モル％含有し、

（II）上記式（M1）～（M13）で示される構成単位の1種又は2種以上を0モル％以上、100モル％未満、好ましくは1～95モル％、より好ましくは40～80モル％含有し、必要に応じ、

（III）その他の単量体に基づく構成単位の1種又は2種以上を0～80モル％、好ましくは0～70モル％、より好ましくは0～50モル％含有することができる。

【0061】

本発明の高分子化合物の製造は、上記一般式（1）で示される化合物を第1の単量体に、重合性二重結合を含有する化合物を第2以降の単量体に用いた共重合

反応により行う。

【0062】

本発明の高分子化合物を製造する共重合反応は種々例示することができるが、好ましくはラジカル重合、アニオン重合又は配位重合である。

【0063】

ラジカル重合反応の反応条件は、(ア) 溶剤としてベンゼン等の炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エタノール等のアルコール類、又はメチルイソブチルケトン等のケトン類を用い、(イ) 重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、又は過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物を用い、(ウ) 反応温度を0℃から100℃程度に保ち、(エ) 反応時間を0.5時間から48時間程度とするのが好ましいが、この範囲を外れる場合を排除するものではない。

【0064】

アニオン重合反応の反応条件は、(ア) 溶剤としてベンゼン等の炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、又は液体アンモニアを用い、(イ) 重合開始剤としてナトリウム、カリウム等の金属、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム等のアルキル金属、ケチル、又はグリニャール反応剤を用い、(ウ) 反応温度を-78℃から0℃程度に保ち、(エ) 反応時間を0.5時間から48時間程度とし、(オ) 停止剤としてメタノール等のプロトン供与性化合物、ヨウ化メチル等のハロゲン化物、その他求電子性物質を用いるのが好ましいが、この範囲を外れる場合を排除するものではない。

【0065】

配位重合の反応条件は、(ア) 溶剤としてn-ヘプタン、トルエン等の炭化水素類を用い、(イ) 触媒としてチタン等の遷移金属とアルキルアルミニウムからなるチーグラ-ナッタ触媒、クロム及びニッケル化合物を金属酸化物に担持したフィリップス触媒、タングステン及びレニウム混合触媒に代表されるオレフィン-メタセシス混合触媒等を用い、(ウ) 反応温度を0℃から100℃程度に保ち、(エ) 反応時間を0.5時間から48時間程度とするのが好ましいが、この範囲を外れる場合を排除するものではない。

【0066】

本発明の高分子化合物は、レジスト材料のベースポリマーとして有効であり、本発明は、この高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料を提供する。

【0067】

本発明のレジスト材料には、高エネルギー線もしくは電子線に感応して酸を発生する化合物（以下、酸発生剤）、有機溶剤、必要に応じてその他の成分を含有することができる。

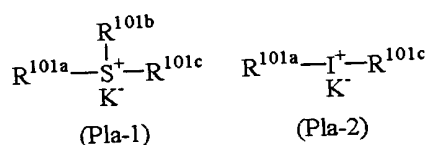
【0068】

本発明で使用される酸発生剤としては、

- i. 下記一般式 (P1a-1)、(P1a-2) 又は (P1b) のオニウム塩、
 - ii. 下記一般式 (P2) のジアゾメタン誘導体、
 - iii. 下記一般式 (P3) のグリオキシム誘導体、
 - iv. 下記一般式 (P4) のビススルホン誘導体、
 - v. 下記一般式 (P5) のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、
 - vi. β-ケトスルホン酸誘導体、
 - vii. ジスルホン誘導体、
 - viii. ニトロベンジルスルホネート誘導体、
 - ix. スルホン酸エステル誘導体
 - x. オキシムスルホン酸エステル
- 等が挙げられる。

【0069】

【化22】



(式中、 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基又はオキソアルケニル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基又はアリー

ルオキシアルキル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されていてもよい。また、 R^{101b} と R^{101c} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ炭素数1～6のアルキレン基を示す。 K^- は非求核性対向イオンを表す。）

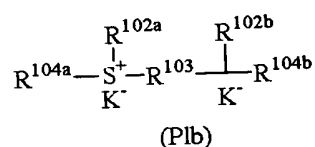
【0070】

上記 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} は互いに同一であっても異なってもよく、具体的にはアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキシアルキル基としては、2-オキシシクロペンチル基、2-オキシシクロヘキシル基等が挙げられ、2-オキシプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキシアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-

アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。K⁻の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0071】

【化23】



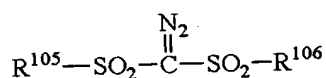
(式中、R^{102a}、R^{102b}はそれぞれ炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R¹⁰³は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。R^{104a}、R^{104b}はそれぞれ炭素数3～7の2-オキソアルキル基を示す。K⁻は非求核性対向イオンを表す。)

【0072】

上記R^{102a}、R^{102b}として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。R¹⁰³としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロペンチレン基、1, 4-シクロオクチレン基、1, 4-シクロヘキサンジメチレン基等が挙げられる。R^{104a}、R^{104b}としては、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロヘプチル基等が挙げられる。K⁻は式(P1a-1)及び(P1a-2)で説明したものと同様のものを挙げるができる。

【0073】

【化24】



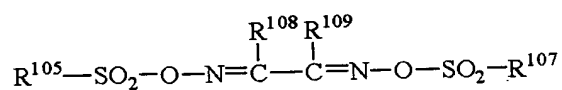
(式中、 R^{105} 、 R^{106} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。)

【0074】

R^{105} 、 R^{106} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0075】

【化25】



(式中、 R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン

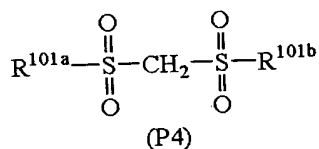
化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。 R^{108} 、 R^{109} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{108} 、 R^{109} はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。)

【0076】

R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{105} 、 R^{106} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{108} 、 R^{109} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0077】

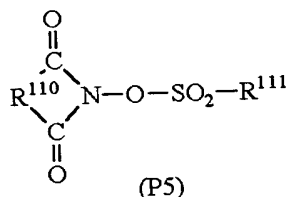
【化26】



(式中、 R^{101a} 、 R^{101b} は上記と同様である。)

【0078】

【化27】



(式中、 R^{110} は炭素数6～10のアリーレン基、炭素数1～6のアルキレン基又は炭素数2～6のアルケニレン基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基、又はフェニル基で置換されていてもよい。 R^{111} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は置換のアルキル基、アルケニル基又はアルコシアルキル基、フェニル基、又はナフチル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基；炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基；炭素数3～5のヘテロ芳香族基；又は塩素原子、フッ素原子で置換されてい

てもよい。)

【0079】

ここで、 R^{110} のアリーレン基としては、1,2-フェニレン基、1,8-ナフチレン基等が、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、フェニルエチレン基、ノルボルナン-2,3-ジイル基等が、アルケニレン基としては、1,2-ビニレン基、1-フェニル-1,2-ビニレン基、5-ノルボルネン-2,3-ジイル基等が挙げられる。 R^{111} のアルキル基としては、 $R^{101a} \sim R^{101c}$ と同様のものが、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプレニル基、1-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、ジメチルアリル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基等が、アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

【0080】

なお、更に置換されていてもよい炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等が、炭素数1~4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が、炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、トリル基、*p-tert*-ブトキシフェニル基、*p*-アセチルフェニル基、*p*-ニトロフェニル基等が、炭素数3~5のヘテロ芳香族基としては、ピリジル基、

フリル基等が挙げられる。具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（*p*-tert-ブトキシフェニル）フェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸（*p*-tert-ブトキシフェニル）フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（*p*-tert-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス（*p*-tert-ブトキシフェニル）フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス（*p*-tert-ブトキシフェニル）スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸（*p*-tert-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ビス（*p*-tert-ブトキシフェニル）フェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリス（*p*-tert-ブトキシフェニル）スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキシシクロヘキシル）スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキシシクロヘキシル）スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキシシクロヘキシル）スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（2-ノルボニル）メチル（2-オキシシクロヘキシル）スルホニウム、エチレンビス〔メチル（2-オキシシクロペンチル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート〕、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩。

【0081】

ビス（ベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*p*-トルエンスルホニル）

ジアゾメタン、ビス（キシレンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロペンチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*n*-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*sec*-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*n*-プロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*tert*-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*n*-アミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソアミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*sec*-アミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*tert*-アミルスルホニル）ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-（*tert*-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-（*tert*-アミルスルホニル）ジアゾメタン、1-*tert*-アミルスルホニル-1-（*tert*-ブチルスルホニル）ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体。

【0082】

ビス-*O*-（*p*-トルエンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*O*-（*p*-トルエンスルホニル）- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-*O*-（*p*-トルエンスルホニル）- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-*O*-（*p*-トルエンスルホニル）-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-*O*-（*p*-トルエンスルホニル）-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-*O*-（*n*-ブタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*O*-（*n*-ブタンスルホニル）- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-*O*-（*n*-ブタンスルホニル）- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-*O*-（*n*-ブタンスルホニル）-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-*O*-（*n*-ブタンスルホニル）-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-*O*-（メタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*O*-（トリフルオロメタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*O*-（1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*O*-（*tert*-ブタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*O*-（パーフルオロオクタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*O*-（シクロヘキサンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*O*-（ベンゼン

スルホニル) - α - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (p - フルオロベンゼン
スルホニル) - α - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (p - t e r t - ブチル
ベンゼンスルホニル) - α - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (キシレンスル
ホニル) - α - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (カンファースルホニル) -
 α - ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体。

【0083】

ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、
ビスメチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスル
ホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス - p - トルエンスルホ
ニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体。

【0084】

2 - シクロヘキシルカルボニル - 2 - (p - トルエンスルホニル) プロパン、
2 - イソプロピルカルボニル - 2 - (p - トルエンスルホニル) プロパン等の β
- ケトスルホン誘導体。

【0085】

p - トルエンスルホン酸 2, 6 - ジニトロベンジル、p - トルエンスルホン酸
2, 4 - ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体。

【0086】

1, 2, 3 - トリス (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3 - トリス
(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3 - トリス (p
- トルエンスルホニルオキシ) ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体。

【0087】

N - ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシス
クシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシン
イミドエタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 1 - プロパン
スルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 2 - プロパンスルホン酸エ
ステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 1 - ペンタンスルホン酸エステル、N -
ヒドロキシスクシンイミド 1 - オクタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシス
クシンイミド p - トルエンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド

p-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-クロロエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドp-トルエンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、1, 2'-ナフチルカルボニルメチ

ルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス（ベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（sec-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-プロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-〇-（p-トルエンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-〇-（n-ブタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体が好ましく用いられる。

【0088】

また、オキシムスルホン酸エステルとしては、米国特許第6004724号明細書記載のオキシムスルホネート、特に（5-（4-トルエンスルホニル）オキシイミノ-5H-チオフェン-2-イリデン）フェニルアセトニトリル、（5-（10-カンファースルホニル）オキシイミノ-5H-チオフェン-2-イリデン）フェニルアセトニトリル、（5-n-オクタンスルホニルオキシイミノ-5H-チオフェン-2-イリデン）フェニルアセトニトリル、（5-（4-トルエンスルホニル）オキシイミノ-5H-チオフェン-2-イリデン）（2-メチルフェニル）アセトニトリル、（5-（10-カンファースルホニル）オキシイミノ-5H-チオフェン-2-イリデン）（2-メチルフェニル）アセトニトリル、（5-n-オクタンスルホニルオキシイミノ-5H-チオフェン-2-イリデン）（2-メチルフェニル）アセトニトリル等が挙げられる。

【0089】

また、米国特許第6261738号明細書、特開2000-314956号公報記載のオキシムスルホネート、特に、2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-〇-メチルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-〇-(10-カンホリルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-〇-(4-メトキシフェニルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-〇-(1-ナフチルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-〇-(2-ナフチルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-〇-(2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メチルフェニル)-エタノンオキシム-〇-(10-カンホリルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メチルフェニル)-エタノンオキシム-〇-(メチルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2-メチルフェニル)-エタノンオキシム-〇-(10-カンホリルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4-ジメチルフェニル)-エタノンオキシム-〇-(10-カンホリルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4-ジメチルフェニル)-エタノンオキシム-〇-(1-ナフチルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4-ジメチルフェニル)-エタノンオキシム-〇-(2-ナフチルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-エタノンオキシム-〇-(10-カンホリルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-エタノンオキシム-〇-(1-ナフチルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-エタノンオキシム-〇-(2-ナフチルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)-エタノンオキシム-〇-メチルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メチルチオフェニル)-エタノンオキシム-〇-メチルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(3, 4-ジメトキシフェニル)-エタノンオキシム-〇-メチルスルホナート; 2, 2, 3, 3,

4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-フェニル-ブタノンオキシム-〇- (10-カンホルルスルホナート); 2, 2, 2-トリフルオロ-1- (フェニル)-エタノンオキシム-〇-メチルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1- (フェニル)-エタノンオキシム-〇-10-カンホルルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1- (フェニル)-エタノンオキシム-〇- (4-メトキシフェニル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1- (フェニル)-エタノンオキシム-〇- (1-ナフチル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1- (フェニル)-エタノンオキシム-〇- (2-ナフチル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1- (フェニル)-エタノンオキシム-〇- (2, 4, 6-トリメチルフェニル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1- (4-メチルフェニル)-エタノンオキシム-〇- (10-カンホルル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1- (4-メチルフェニル)-エタノンオキシム-〇-メチルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1- (2-メチルフェニル)-エタノンオキシム-〇- (10-カンホルル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1- (2, 4-ジメチルフェニル)-エタノンオキシム-〇- (1-ナフチル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1- (2, 4-ジメチルフェニル)-エタノンオキシム-〇- (2-ナフチル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1- (2, 4, 6-トリメチルフェニル)-エタノンオキシム-〇- (10-カンホルル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1- (2, 4, 6-トリメチルフェニル)-エタノンオキシム-〇- (1-ナフチル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1- (2, 4, 6-トリメチルフェニル)-エタノンオキシム-〇- (2-ナフチル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1- (4-メトキシフェニル)-エタノンオキシム-〇-メチルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1- (4-チオメチルフェニル)-エタノンオキシム-〇-メチルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1- (3, 4-ジメトキシフェニル)-エタノンオキシム-〇-メチルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1- (4-メトキシフェニル)-エタノンオキシム-〇- (4-メチルフェニル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1- (4-メトキシフェニル)-エタノンオキシム-〇- (4-

メトキシフェニル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)-エタノンオキシム-O-(4-ドデシルフェニル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)-エタノンオキシム-O-オクチルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-チオメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(4-メトキシフェニル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-チオメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(4-ドデシルフェニル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-チオメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-オクチルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-チオメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(2-ナフチル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2-メチルフェニル)-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メチルフェニル)-エタノンオキシム-O-フェニルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-クロロフェニル)-エタノンオキシム-O-フェニルスルホナート; 2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-(フェニル)-ブタノンオキシム-O-(10-カンホリル) スルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-ナフチル-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-2-ナフチル-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-[4-ベンジルフェニル]-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-[4-(フェニル-1, 4-ジオキサ-ブト-1-イル) フェニル]-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-ナフチル-エタノンオキシム-O-プロピルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-2-ナフチル-エタノンオキシム-O-プロピルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-[4-ベンジルフェニル]-エタノンオキシム-O-プロピルスルホナート; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-[4-メチルスルホニルフェニル]-エタノンオキシム-O-プロピルスルホナート; 1, 3-ビス[1-(4-フェノキシフェニル)-2, 2, 2-トリフルオロエタノンオキシム-O-スルホニル] フェニル; 2, 2, 2-トリフルオロ-1-[4-メチルスルホニルオキシフェニル]-エタノンオキシム-O-ブ

ロピルスルホナート；2，2，2-トリフルオロ-1-[4-メチルカルボニル
 オキシフェニル]-エタノンオキシム- α -プロピルスルホナート；2，2，2-
 トリフルオロ-1-[6H，7H-5，8-ジオキサナフト-2-イル]-エ
 タノンオキシム- α -プロピルスルホナート；2，2，2-トリフルオロ-1-
 [4-メトキシカルボニルメトキシフェニル]-エタノンオキシム- α -プロピ
 ルスルホナート；2，2，2-トリフルオロ-1-[4-(メトキシカルボニル
)-(4-アミノ-1-オキサ-ペンタ-1-イル)-フェニル]-エタノンオ
 キシム- α -プロピルスルホナート；2，2，2-トリフルオロ-1-[3，5-
 ジメチル-4-エトキシフェニル]-エタノンオキシム- α -プロピルスルホ
 ナート；2，2，2-トリフルオロ-1-[4-ベンジルオキシフェニル]-エ
 タノンオキシム- α -プロピルスルホナート；2，2，2-トリフルオロ-1-
 [2-チオフェニル]-エタノンオキシム- α -プロピルスルホナート；及び2
 ，2，2-トリフルオロ-1-[1-ジオキサ-チオフェン-2-イル]-エ
 タノンオキシム- α -プロピルスルホナートである。

【0090】

更に、特開平9-95479号公報、特開平9-230588号公報あるいは
 文中の従来技術として記載のオキシムスルホネート α -(p-トルエン
 スルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(p-クロロベン
 ゼンスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(4-ニトロベン
 ゼンスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(4-ニトロ-2-トリ
 フルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、
 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-クロロフェニルアセトニトリル
 、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2，4-ジクロロフェニルアセト
 ニトリル、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2，6-ジクロロフェニ
 ルアセトニトリル、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフ
 ェニルアセトニトリル、 α -(2-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-
 4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ
)-2-チエニルアセトニトリル、 α -(4-ドデシルベンゼンスルホニルオキ
 シイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -[(4-トルエン
 スルホニルオキシ

イミノ) - 4 - メトキシフェニル] アセトニトリル、 α - [(ドデシルベンゼンスルホンルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニル] アセトニトリル、 α - (トシルオキシイミノ) - 3 - チエニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホンルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (エチルスルホンルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (イソプロピルスルホンルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (n - ブチルスルホンルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (エチルスルホンルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (イソプロピルスルホンルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (n - ブチルスルホンルオキシイミノ) - 1 - シクロヘキセニルアセトニトリル等が挙げられる。

【0091】

また、ビスオキシムスルホネートとして特開平9-208554号公報記載の化合物、特にビス(α - (4 - トルエンスルホンルオキシ) イミノ) - p - フェニレンジアセトニトリル、ビス(α - (ベンゼンスルホンルオキシ) イミノ) - p - フェニレンジアセトニトリル、ビス(α - (メタンスルホンルオキシ) イミノ) - p - フェニレンジアセトニトリル、ビス(α - (ブタンスルホンルオキシ) イミノ) - p - フェニレンジアセトニトリル、ビス(α - (10 - カンファースルホンルオキシ) イミノ) - p - フェニレンジアセトニトリル、ビス(α - (4 - トルエンスルホンルオキシ) イミノ) - p - フェニレンジアセトニトリル、ビス(α - (トリフルオロメタンスルホンルオキシ) イミノ) - p - フェニレンジアセトニトリル、ビス(α - (4 - メトキシベンゼンスルホンルオキシ) イミノ) - p - フェニレンジアセトニトリル、ビス(α - (4 - トルエンスルホンルオキシ) イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル、ビス(α - (ベンゼンスルホンルオキシ) イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル、ビス(α - (メタンスルホンルオキシ) イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル、ビス(α - (ブタンスルホンルオキシ) イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル、ビス(α - (10 - カンファースルホンルオキシ) イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル、ビス(α - (4 - トルエンスルホンルオキシ) イミノ) - m - フェニ

レンジアセトニトリル、ビス(α-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)イミノ)-m-フェニレンジアセトニトリル、ビス(α-(4-メトキシベンゼンスルホニルオキシ)イミノ)-m-フェニレンジアセトニトリル等が挙げられる。

【0092】

なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアソメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0093】

酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部(重量部、以下同様)に対して好ましくは0.1~50部、より好ましくは0.5~40部である。0.1部より少ないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、50部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

【0094】

本発明で使用される有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えば、シクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類、γ-ブチラクトン等のラクトン類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以

上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0095】

有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100部に対して200～1,000部、特に400～800部が好適である。

【0096】

本発明のレジスト材料には、更に溶解阻止剤を添加することができる。溶解阻止剤としては、平均分子量が100～1,000、好ましくは150～800で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0～100モル%の割合で置換した化合物又は分子内にカルボキシ基を有する化合物の該カルボキシ基の水素原子を酸不安定基により全体として平均50～100モル%の割合で置換した化合物を配合する。

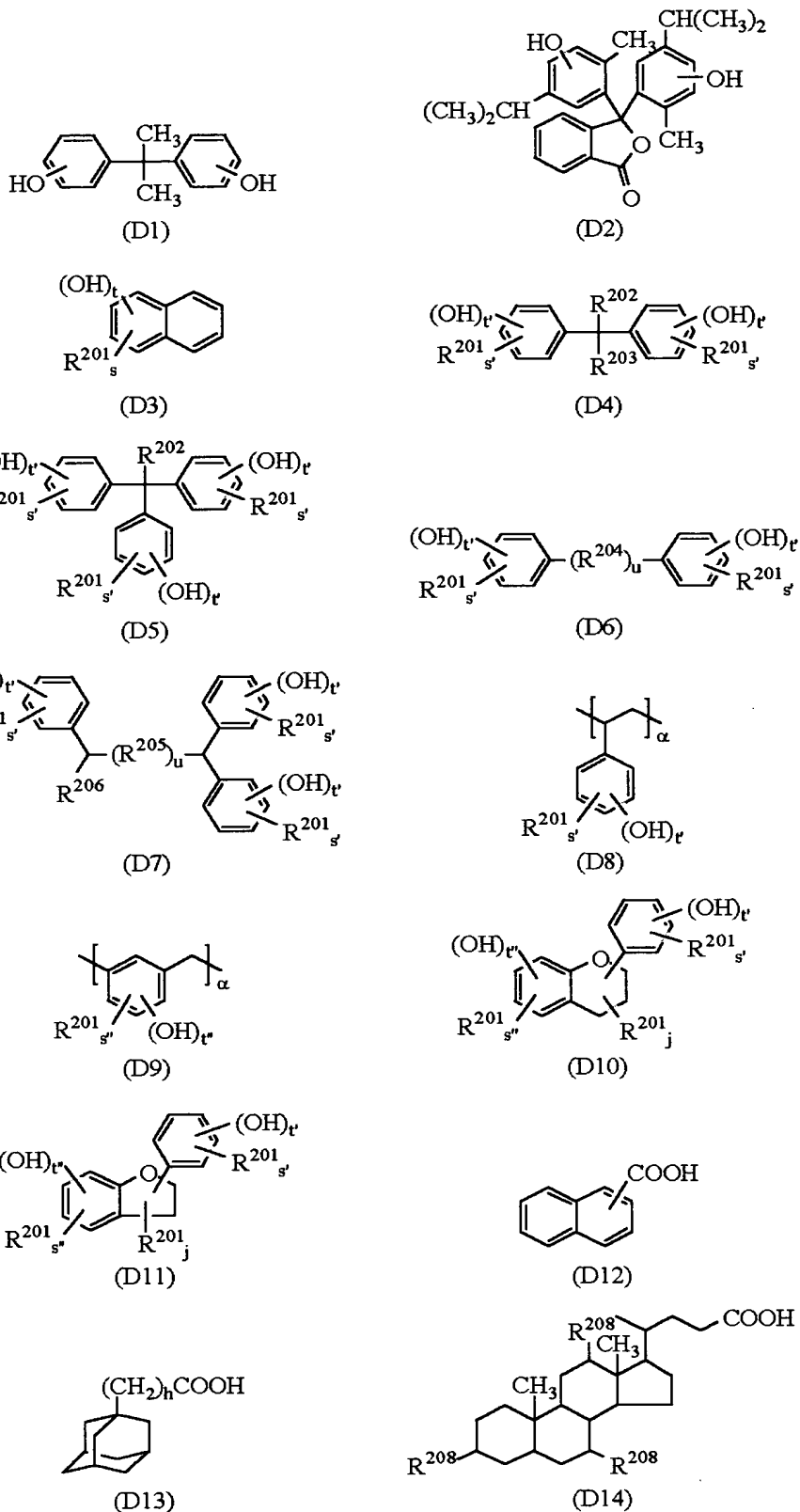
【0097】

なおフェノール性水酸基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフェノール性水酸基全体の0モル%以上、好ましくは30モル%以上であり、その上限は100モル%、より好ましくは80モル%である。カルボキシ基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でカルボキシ基全体の50モル%以上、好ましくは70モル%以上であり、その上限は100モル%である。

【0098】

この場合、かかるフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物又はカルボキシ基を有する化合物としては、下記式(D1)～(D14)で示されるものが好ましい。

【化 28】



(但し、式中 R^{201} 、 R^{202} はそれぞれ水素原子、又は炭素数 1～8 の直鎖状又は

分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 R^{203} は水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは $-(R^{207})_hCOOH$ を示す。 R^{204} は $-(CH_2)_i-$ ($i=2\sim10$)、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{205} が炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{206} は水素原子、炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基又はそれぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。 R^{207} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{208} は水素原子又は水酸基を示す。 j は0～5の整数である。 u 、 h は0又は1である。 s 、 t 、 s' 、 t' 、 s'' 、 t'' はそれぞれ $s+t=8$ 、 $s'+t'=5$ 、 $s''+t''=4$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。 α は式(D8)、(D9)の化合物の分子量を100～1,000とする数である。

【0099】

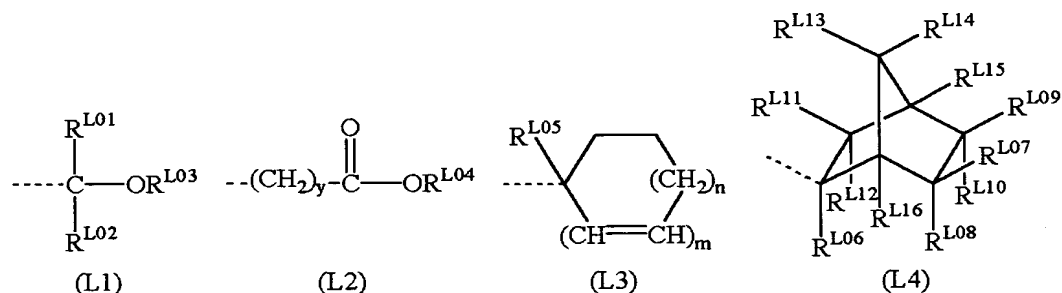
なお、上記化合物の重量平均分子量は100～1,000、好ましくは150～800である。溶解阻止剤の配合量は、ベース樹脂100部に対して0～50部、好ましくは5～50部、より好ましくは10～30部であり、単独又は2種以上を混合して使用できる。配合量が少ないと解像性の向上がない場合があり、多すぎるとパターンの膜減りが生じ、解像度が低下する傾向がある。

【0100】

溶解阻止剤の酸不安定基としては、種々用いることができるが、具体的には下記一般式(L1)～(L4)で示される基、炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基の炭素数がそれぞれ1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基等を挙げることができる。

【0101】

【化 29】



(式中、 R^{L01} 、 R^{L02} は水素原子又は炭素数1～18の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{L03} は炭素数1～18の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示す。 R^{L01} と R^{L02} 、 R^{L01} と R^{L03} 、 R^{L02} と R^{L03} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{L01} 、 R^{L02} 、 R^{L03} はそれぞれ炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{L04} は炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(L1)で示される基を示す。 R^{L05} は炭素数1～8のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示す。 R^{L06} は炭素数1～8のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示す。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を示す。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を示す。また、 $R^{L07} \sim R^{L16}$ は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい。 y は0～6の整数である。 m は0又は1、 n は0、1、2、3のいずれかであり、 $2m+n=2$ 又は3を満足する数である。)

【0102】

上記溶解阻止剤の配合量は、ベース樹脂100部に対し、0～50部、好ましくは0～40部、より好ましくは0～30部であり、単独又は2種以上を混合して使用できる。配合量が50部を超えるとパターンの膜減りが生じ、解像度が低下する場合がある。

【0103】

なお、上記のような溶解阻止剤は、フェノール性水酸基又はカルボキシ基を有する化合物に対し、有機化学的処方を用いて酸不安定基を導入することにより合成される。

【0104】

更に、本発明のレジスト材料には、塩基性化合物を配合することができる。

塩基性化合物としては、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

【0105】

このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0106】

具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N,N*-ジメチルメチレンジアミン

、N，N-ジメチルエチレンジアミン、N，N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリーn-プロピルアミン、トリーn-ブチルアミン、トリーn-ペンチルアミン、トリーn-ヘキシルアミン、トリーn-ヘプチルアミン、トリーn-オクチルアミン、トリーn-ノニルアミン、トリーn-デシルアミン、トリーn-ドデシルアミン、トリーn-セチルアミン、N，N，N'，N'-テトラメチルメチレンジアミン、N，N，N'，N'-テトラメチルエチレンジアミン、N，N，N'，N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0107】

また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N，N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2，4-ジニトロアニリン、2，6-ジニトロアニリン、3，5-ジニトロアニリン、N，N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2，4-ジメチルピロール、2，5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリ

ドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体(例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

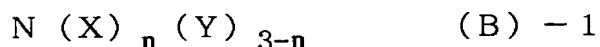
【0108】

更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン)等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン

、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N，N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2，2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1，2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1，2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0109】

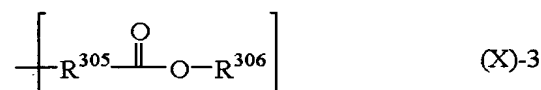
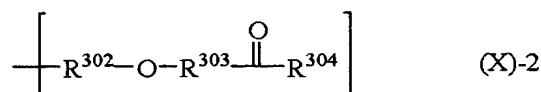
更に下記一般式(B)-1で示される塩基性化合物から選ばれる1種又は2種以上を添加することもできる。



式中、 $n=1, 2$ 又は 3 である。側鎖 X は同一でも異なってもよく、下記一般式(X)-1～(X)-3で表すことができる。側鎖 Y は同一又は異種の、水素原子もしくは直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 $1\sim 20$ のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシル基を含んでもよい。また、 X 同士が結合して環を形成してもよい。

【0110】

【化 30】



【0111】

ここで、 R^{300} 、 R^{302} 、 R^{305} は炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、 R^{301} 、 R^{304} は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。 R^{303} は単結合、炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、 R^{306} は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。

【0112】

上記一般式(B)-1で表される化合物は具体的には下記に例示される。

トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサー1, 10-ジアザビシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサー1, 10-ジアザビシクロ[8. 5. 5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサー7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6、トリス(2-フォルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-ホルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-アセトキシエチル)アミン、トリス(2

ープロピオニルオキシエチル) アミン、トリス (2-ブチリルオキシエチル) ア
 ミン、トリス (2-イソブチリルオキシエチル) アミン、トリス (2-バレリル
 オキシエチル) アミン、トリス (2-ピバロイルオキシエチル) アミン、N, N
 -ビス (2-アセトキシエチル) 2- (アセトキシアセトキシ) エチルアミン、
 トリス (2-メトキシカルボニルオキシエチル) アミン、トリス (2-tert
 -ブトキシカルボニルオキシエチル) アミン、トリス [2- (2-オキソプロポ
 キシ) エチル] アミン、トリス [2- (メトキシカルボニルメチル) オキシエチ
 ル] アミン、トリス [2- (tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ) エチ
 ル] アミン、トリス [2- (シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ) エ
 チル] アミン、トリス (2-メトキシカルボニルエチル) アミン、トリス (2-
 エトキシカルボニルエチル) アミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2-
 (メトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル)
 2- (メトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエ
 チル) 2- (エトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキ
 シエチル) 2- (エトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒド
 ロキシエチル) 2- (2-メトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N
 -ビス (2-アセトキシエチル) 2- (2-メトキシエトキシカルボニル) エチ
 ルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (2-ヒドロキシエトキ
 シカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (2-
 アセトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキ
 シエチル) 2- [(メトキシカルボニル) メトキシカルボニル] エチルアミン、
 N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- [(メトキシカルボニル) メトキシ
 カルボニル] エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (2-
 オキソプロポキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエ
 チル) 2- (2-オキソプロポキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-
 ヒドロキシエチル) 2- (テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル) エチ
 ルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (テトラヒドロフルフリ
 ルオキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2-
 [(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) オキシカルボニル] エチルア

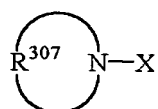
ミン、N、N-ビス（2-アセトキシエチル）2-〔（2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル）オキシカルボニル〕エチルアミン、N、N-ビス（2-ヒドロキシエチル）2-（4-ヒドロキシブトキシカルボニル）エチルアミン、N、N-ビス（2-ホルミルオキシエチル）2-（4-ホルミルオキシブトキシカルボニル）エチルアミン、N、N-ビス（2-ホルミルオキシエチル）2-（2-ホルミルオキシエトキシカルボニル）エチルアミン、N、N-ビス（2-メトキシエチル）2-（メトキシカルボニル）エチルアミン、N-（2-ヒドロキシエチル）ビス〔2-（メトキシカルボニル）エチル〕アミン、N-（2-アセトキシエチル）ビス〔2-（メトキシカルボニル）エチル〕アミン、N-（2-ヒドロキシエチル）ビス〔2-（エトキシカルボニル）エチル〕アミン、N-（2-アセトキシエチル）ビス〔2-（エトキシカルボニル）エチル〕アミン、N-（3-ヒドロキシ-1-プロピル）ビス〔2-（メトキシカルボニル）エチル〕アミン、N-（3-アセトキシ-1-プロピル）ビス〔2-（メトキシカルボニル）エチル〕アミン、N-（2-メトキシエチル）ビス〔2-（メトキシカルボニル）エチル〕アミン、N-ブチルビス〔2-（メトキシカルボニル）エチル〕アミン、N-ブチルビス〔2-（2-メトキシエトキシカルボニル）エチル〕アミン、N-メチルビス（2-アセトキシエチル）アミン、N-エチルビス（2-アセトキシエチル）アミン、N-メチルビス（2-ピバロイルオキシエチル）アミン、N-エチルビス〔2-（メトキシカルボニルオキシ）エチル〕アミン、N-エチルビス〔2-（tert-ブトキシカルボニルオキシ）エチル〕アミン、トリス（メトキシカルボニルメチル）アミン、トリス（エトキシカルボニルメチル）アミン、N-ブチルビス（メトキシカルボニルメチル）アミン、N-ヘキシルビス（メトキシカルボニルメチル）アミン、 β -（ジエチルアミノ）- δ -バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

【0113】

更に下記一般式（B）-2に示される環状構造を持つ塩基性化合物の1種あるいは2種以上を添加することもできる。

【0114】

【化 3 1】



(B)-2

(式中、Xは前述の通り、R³⁰⁷は炭素数2～20の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基又はスルフィドを1個あるいは複数個含んでもよい。)

【0115】

(B) - 2は具体的には、1 - [2 - (メトキシメトキシ) エチル] ピロリジン、1 - [2 - (メトキシメトキシ) エチル] ピペリジン、4 - [2 - (メトキシメトキシ) エチル] モルホリン、1 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] ピロリジン、1 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] ピペリジン、4 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] モルホリン、酢酸2 - (1 - ピロリジニル) エチル、酢酸2 - ピペリジノエチル、酢酸2 - モルホリノエチル、ギ酸2 - (1 - ピロリジニル) エチル、プロピオン酸2 - ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸2 - モルホリノエチル、メトキシ酢酸2 - (1 - ピロリジニル) エチル、4 - [2 - (メトキシカルボニルオキシ) エチル] モルホリン、1 - [2 - (tert - ブトキシカルボニルオキシ) エチル] ピペリジン、4 - [2 - (2 - メトキシエトキシカルボニルオキシ) エチル] モルホリン、3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸メチル、3 - ピペリジノプロピオン酸メチル、3 - モルホリノプロピオン酸メチル、3 - (チオモルホリノ) プロピオン酸メチル、2 - メチル - 3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸メチル、3 - モルホリノプロピオン酸エチル、3 - ピペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸2 - ヒドロキシエチル、3 - モルホリノプロピオン酸2 - アセトキシエチル、3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル、3 - モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフリル、3 - ピペリジノプロピオン酸グリシジル、3 - モルホリノプロピオン酸2 - メトキシエチル、3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸2 - (2 - メトキシエトキシ) エチル、3 - モルホリノプロピオン酸ブチル、3 - ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、 α - (1 - ピロリジニル)

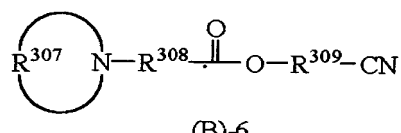
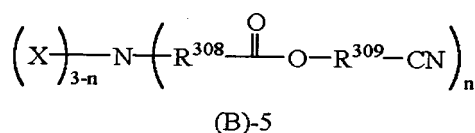
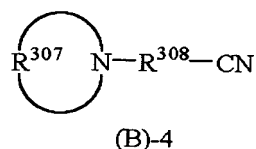
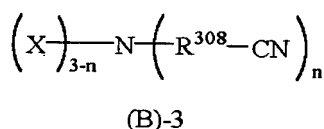
メチル- γ -ブチロラクトン、 β -ピペリジノ- γ -ブチロラクトン、 β -モルホリノ- δ -バレロラクトン、1-ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1-ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸2-メトキシエチルで挙げる事ができる。

【0116】

更に、一般式(B)-3～(B)-6で表されるシアノ基を含む塩基性化合物を添加することができる。

【0117】

【化32】



(式中、X、 R^{307} 、nは前述の通り、 R^{308} 、 R^{309} は同一又は異種の炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。)

【0118】

シアノ基を含む塩基は、具体的には3-(ジエチルアミノ)プロピオニトリル、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-エチル-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒド

ロキシエチル) - 3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-アセトキシエチル)
) - N-(2-シアノエチル) - 3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シ
 アノエチル) - N-(2-ホルミルオキシエチル) - 3-アミノプロピオノニト
 リル、N-(2-シアノエチル) - N-(2-メトキシエチル) - 3-アミノプ
 ロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル) - N-[2-(メトキシメトキシ
)エチル] - 3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル) - N-
 (3-ヒドロキシ-1-プロピル) - 3-アミノプロピオノニトリル、N-(3
 -アセトキシ-1-プロピル) - N-(2-シアノエチル) - 3-アミノプロピ
 オノニトリル、N-(2-シアノエチル) - N-(3-ホルミルオキシ-1-プ
 ロピル) - 3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル) - N-テ
 トラヒドロフルフリル-3-アミノプロピオノニトリル、N, N-ビス(2-シ
 アノエチル) - 3-アミノプロピオノニトリル、ジエチルアミノアセトニトリル
 、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル、N, N-ビス
 (2-アセトキシエチル)アミノアセトニトリル、N, N-ビス(2-ホルミル
 オキシエチル)アミノアセトニトリル、N, N-ビス(2-メトキシエチル)ア
 ミノアセトニトリル、N, N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミノ
 アセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル) - 3-アミノ
 プロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル) - 3-
 アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル) - N-シアノメチル
 - 3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエ
 チル)アミノアセトニトリル、N-(2-アセトキシエチル) - N-(シアノメ
 チル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-ホルミルオキシエ
 チル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル)
 アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-[2-(メトキシメトキシ)エ
 チル]アミノアセトニトリル、N-(シアノメチル) - N-(3-ヒドロキシ-
 1-プロピル)アミノアセトニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)
 - N-(シアノメチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(3-
 ホルミルオキシ-1-プロピル)アミノアセトニトリル、N, N-ビス(シアノ
 メチル)アミノアセトニトリル、1-ピロリジンプロピオノニトリル、1-ピペ

リジンプロピオノニトリル、4-モルホリンプロピオノニトリル、1-ピロリジンアセトニトリル、1-ピペリジンアセトニトリル、4-モルホリンアセトニトリル、3-ジエチルアミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、3-ジエチルアミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ピロリジンプロピオン酸シアノメチル、1-ピペリジンプロピオン酸シアノメチル、4-モルホリンプロピオン酸シアノメチル、1-ピロリジンプロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ピペリジンプロピオン酸(2-シアノエチル)、4-モルホリンプロピオン酸(2-シアノエチル)が例示される。

【0119】

なお、本発明塩基性化合物の配合量は全ベース樹脂100部に対して0.001~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.001部より少ないと配合効果がなく、2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0120】

更に、本発明のレジスト材料には、分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物を配合することができる。

【0121】

分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物としては、例えば下記I群及びII群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を使用することができるが

、これらに限定されるものではない。本成分の配合により、レジストのPED安定性が向上し、窒化膜基板上でのエッジラフネスが改善されるのである。

[I群]

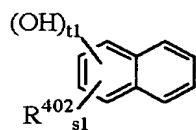
下記一般式(A1)～(A10)で示される化合物のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を $-R^{401}-COOH$ (R^{401} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基)により置換してなり、かつ分子中のフェノール性水酸基(C)と $\equiv C-COOH$ で示される基(D)とのモル比率が $C/(C+D) = 0.1 \sim 1.0$ である化合物。

[II群]

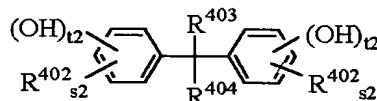
下記一般式(A11)～(A15)で示される化合物。

【0122】

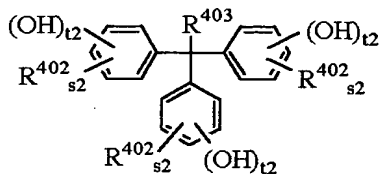
【化 3 3】



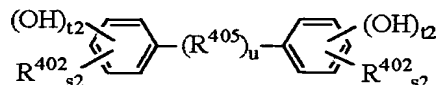
(A1)



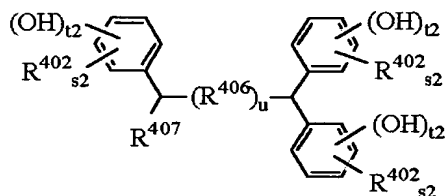
(A2)



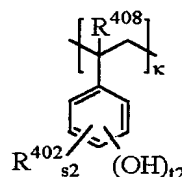
(A3)



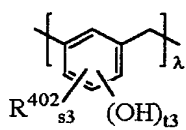
(A4)



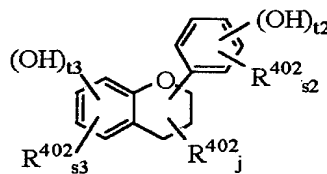
(A5)



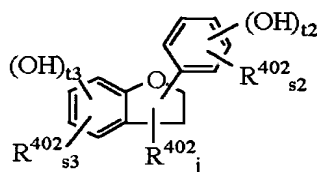
(A6)



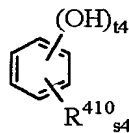
(A7)



(A8)



(A9)



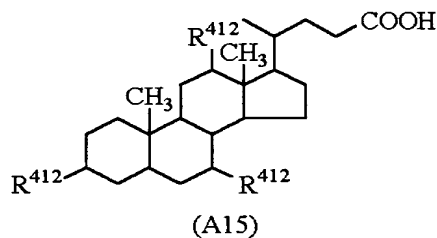
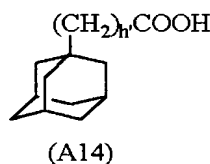
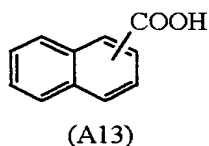
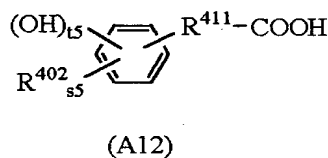
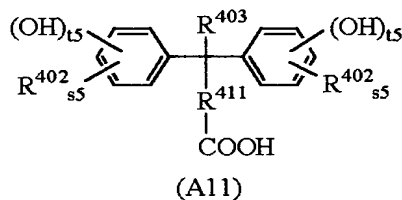
(A10)

(但し、式中 R^{408} は水素原子又はメチル基を示す。 R^{402} 、 R^{403} はそれぞれ水素原子又は炭素数 1 ～ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 R^{404} は水素原子又は炭素数 1 ～ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、或いは $-(R^{409})_h-COOR'$ 基 (R' は水素原子又は $-R^{409}-COOH$) を示す。 R^{405} は $-(CH_2)_i-$ ($i = 2 \sim 10$)、炭素数 6 ～ 10 のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{406} は炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基、炭素数 6 ～ 10 のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{407} は水素原子又

は炭素数 1～8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。R⁴⁰⁹は炭素数 1～10 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R⁴¹⁰は水素原子又は炭素数 1～8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基又は $-R^{411}-COOH$ 基を示す。R⁴¹¹は炭素数 1～10 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。j は 0～5 の整数である。u、h は 0 又は 1 である。s₁、t₁、s₂、t₂、s₃、t₃、s₄、t₄ はそれぞれ $s_1+t_1=8$ 、 $s_2+t_2=5$ 、 $s_3+t_3=4$ 、 $s_4+t_4=6$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも 1 つの水酸基を有するような数である。κ は式 (A6) の化合物を重量平均分子量 1,000～5,000 とする数である。λ は式 (A7) の化合物を重量平均分子量 1,000～10,000 とする数である。)

【0123】

【化34】



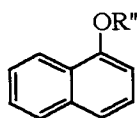
(R⁴⁰²、R⁴⁰³、R⁴¹¹は上記と同様の意味を示す。R⁴¹²は水素原子又は水酸基を示す。s₅、t₅は、 $s_5 \geq 0$ 、 $t_5 \geq 0$ で、 $s_5+t_5=5$ を満足する数である。h' は 0 又は 1 である。)

【0124】

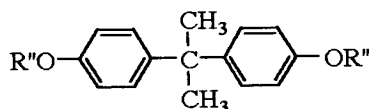
本成分として、具体的には下記一般式 (A I - 1) ~ (A I - 14) 及び (A I I - 1) ~ (A I I - 10) で示される化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0125】

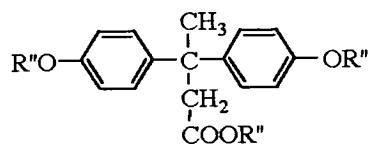
【化 3 5】



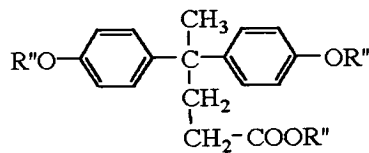
(AI-1)



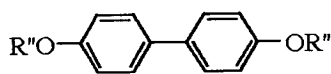
(AI-2)



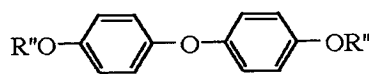
(AI-3)



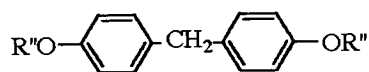
(AI-4)



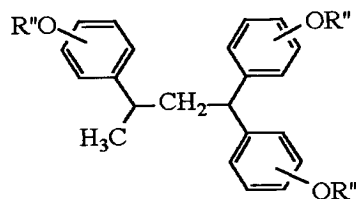
(AI-5)



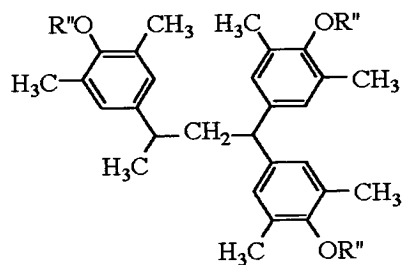
(AI-6)



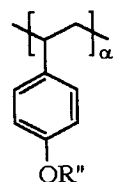
(AI-7)



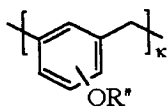
(AI-8)



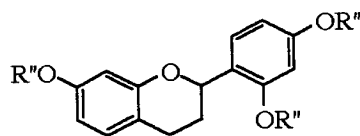
(AI-9)



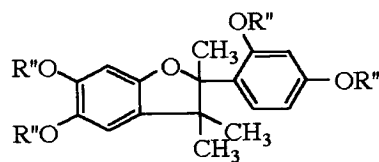
(AI-10)



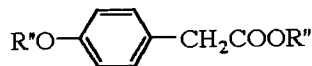
(AI-11)



(AI-12)



(AI-13)



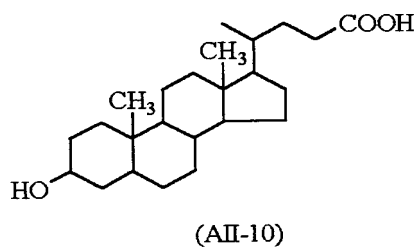
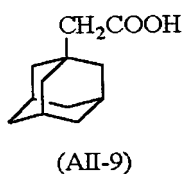
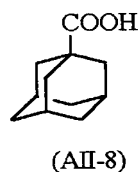
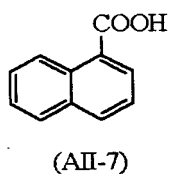
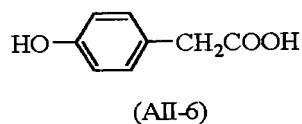
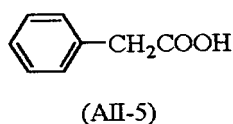
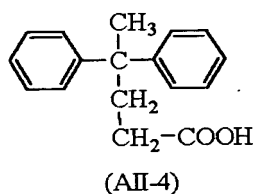
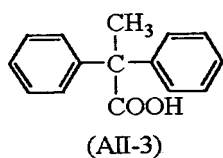
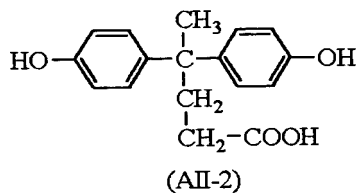
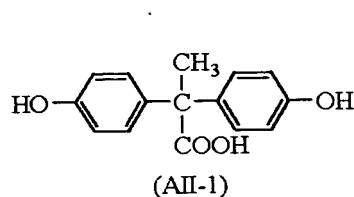
(AI-14)

(R' ' は水素原子又はCH₂COOH基を示し、各化合物においてR' ' の10～100モル%はCH₂COOH基である。α、κは上記と同様の意味を示す

。)

【0126】

【化36】



【0127】

なお、上記分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0128】

上記分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物の添加量は、ベース樹脂100部に対して0～5部、好ましくは0.1～5部、より好ましくは0.1～3部、更に好ましくは0.1～2部である。5部より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0129】

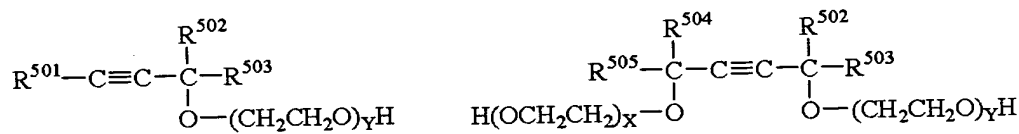
更に、本発明のレジスト材料には、添加剤としてアセチレンアルコール誘導体を配合することができ、これにより保存安定性を向上させることができる。

【0130】

アセチレンアルコール誘導体としては、下記一般式（S1）、（S2）で示されるものを好適に使用することができる。

【0131】

【化37】



（式中、 R^{501} 、 R^{502} 、 R^{503} 、 R^{504} 、 R^{505} はそれぞれ水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、X、Yは0又は正数を示し、下記値を満足する。 $0 \leq X \leq 30$ 、 $0 \leq Y \leq 30$ 、 $0 \leq X+Y \leq 40$ である。）

【0132】

アセチレンアルコール誘導体として好ましくは、サーフィノール61、サーフィノール82、サーフィノール104、サーフィノール104E、サーフィノール104H、サーフィノール104A、サーフィノールTG、サーフィノールPC、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485（Air Products and Chemicals Inc. 製）、サーフィノールE1004（日信化学工業（株）製）等が挙げられる。

【0133】

上記アセチレンアルコール誘導体の添加量は、レジスト材料100重量%中0.01～2重量%、より好ましくは0.02～1重量%である。0.01重量%より少ないと塗布性及び保存安定性の改善効果が十分に得られない場合があり、2重量%より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0134】

本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させ

るために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0135】

ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルEO付加物、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」（いずれも住友スリーエム（株）製）、サーフロン「S-141」、「S-145」、「KH-10」、「KH-20」、「KH-30」、「KH-40」（いずれも旭硝子（株）製）、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（いずれもダイキン工業（株）製）、メガファック「F-8151」（大日本インキ工業（株）製）、「X-70-092」、「X-70-093」（いずれも信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」（住友スリーエム（株）製）、「KH-20」、「KH-30」（いずれも旭硝子（株）製）、「X-70-093」（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

【0136】

本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基板上にスピコンコーティング等の手法で膜厚が0.2～2.0 μ mとなるように塗布し、これをホットプレート上で60～150℃、1～10分間、好ましくは80～130℃、1～5分間プリバークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1～200mJ/cm²程度、好ましくは5～100mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60～150℃、1～5分間、好ましくは80～130℃、1～3分間ポストエクスポージャーバーク（PEB）する。更に、0.1～5%、好ましくは2～3%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1～3分間、好ましくは0.5～2分間、浸漬（dip）法、パドル（p

uddle) 法、スプレー (s p r a y) 法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも 2 4 8 ~ 1 9 3 n m の遠紫外線又はエキシマレーザー、X 線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【 0 1 3 7 】

【発明の効果】

本発明の高分子化合物をベース樹脂としたレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、感度、解像性、エッチング耐性に優れているため、電子線や遠紫外線による微細加工に有用である。特に A r F エキシマレーザー、K r F エキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいため、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成することができるという特徴を有する。

【 0 1 3 8 】

【実施例】

以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【合成例 1】

本発明のエステル化合物を以下に示す処方で合成した。

【合成例 1-1】 monomer 1 の合成

マグネシウム 1 3 . 6 g とテトラヒドロフラン 3 0 0 m l をフラスコに収め、1, 4-ジブロモブタン 6 0 . 3 g を 5 0 ° C にて滴下した。滴下終了後、6 0 ° C にて 1 時間攪拌した後、4 0 ° C 以下にて、テトラヒドロフランカルボン酸エチル 3 1 . 0 g を滴下した。室温で 1 時間攪拌した後、塩化アンモニウム水溶液を加え、加水分解した。通常の後処理操作を行い、3 0 . 2 g の 1- (2-テトラヒドロフラニル) シクロペンタノールが得られた。

【 0 1 3 9 】

1- (2-テトラヒドロフラニル) シクロペンタノール 1 6 . 8 g、トリエチルアミン 1 3 . 1 g、4- (N, N-ジメチルアミノ) ピリジン 0 . 5 g をトルエン 8 0 m l に溶解した。5 0 ° C にてアクリル酸クロリド 1 0 . 7 g を加え、そ

のままの温度で1時間攪拌した。水50mlを30℃以下に加え、通常の後処理操作を行った。減圧蒸留を行い、アクリル酸1-(2-テトラヒドロフラニル)シクロペンチル18.1gを得た(二工程収率80%)。

沸点: 84-86℃/86Pa

IR (薄膜): $\nu = 2954, 2871, 1720, 1635, 1619, 1450, 1402, 1298, 1207, 1170, 1074, 1049, 983, 811 \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz in CDCl_3): $\delta = 1.49-2.25$ (12H, m), 3.70-3.92 (2H, m), 4.57 (1H, t), 5.72 (1H, dd), 6.04 (1H, dd), 6.29 (1H, dd) ppm

【0140】

[合成例1-2] monomer 2の合成

1Mメチルマグネシウムクロリドのテトラヒドロフラン溶液240mlをフラスコに収め、40℃以下にて、7-オキサ-2-ノルボルナンカルボン酸メチル15.6gを滴下した。室温で1時間攪拌した後、塩化アンモニウム水溶液を加え、加水分解した。通常の後処理操作を行い、14.8gの2-(7-オキサノルボルナン-2-イル)-2-プロパノールが得られた。

【0141】

2-(7-オキサノルボルナン-2-イル)-2-プロパノール12.5g、トリエチルアミン12.1g、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジン0.4gをトルエン80mlに溶解した。50℃にてアクリル酸クロリド9.1gを加え、そのままの温度で1時間攪拌した。水50mlを30℃以下に加え、通常の後処理操作を行った。減圧蒸留を行い、アクリル酸2-(7-オキサノルボルナン-2-イル)-2-プロピル13.8gを得た(二工程収率82%)。

沸点: 86-88℃/40Pa

IR (薄膜): $\nu = 2978, 2950, 2873, 1720, 1635, 1467, 1452, 1402, 1367, 1299, 1232, 1207, 1166, 1136, 1045, 998, 930, 887, 847, 811, 777 \text{ cm}^{-1}$

主要異性体の¹H-NMR (300MHz in CDCl₃) : δ = 1.41-1.93 {1.53 (3H, s) 及び1.61 (3H, s) を含む11H, m}, 2.07-2.18 (2H, m), 4.47 (1H, t), 4.58 (1H, t), 5.75 (1H, dd), 6.03 (1H, dd), 6.31 (1H, dd) ppm

【0142】

[合成例1-3] monomer 3の合成

アクリル酸クロリドの代わりにメタクリル酸クロリドを使用した以外は合成例1-2と同様な方法でメタクリル酸2-(7-オキサノルボルナン-2-イル)-2-プロピルを得た(二工程収率76%)。

沸点: 87-88/27Pa

IR (薄膜) : ν = 2977, 2952, 2910, 2873, 1712, 1637, 1469, 1452, 1400, 1384, 1367, 1326, 1305, 1240, 1207, 1180, 1159, 1133, 1029, 1000, 973, 931, 887, 848, 815, 783, 777 cm⁻¹

主要異性体の¹H-NMR (300MHz in CDCl₃) : δ = 1.46-1.68 {1.52 (3H, s) 及び1.62 (3H, s) を含む9H, m}, 1.69-1.82 (1H, m), 1.83-1.93 (4H, m), 2.08-2.18 (2H, m), 4.48 (1H, t), 4.58 (1H, t), 5.50 (1H, m), 5.99 (1H, m) ppm

【0143】

[合成例1-4] monomer 4の合成

マグネシウム14.6gとテトラヒドロフラン270mlをフラスコに収め、1,4-ジブロモブタン64.8gを50℃にて滴下した。滴下終了後、60℃にて1時間攪拌した後、40℃以下にて、7-オキサー2-ノルボルナンカルボン酸メチル39.0gを滴下した。室温で1時間攪拌した後、塩化アンモニウム水溶液を加え、加水分解した。通常の後処理操作を行い、43.7gの1-(7-オキサノルボルナン-2-イル)シクロペンタノールが得られた。

【0144】

1-(7-オキサノルボルナン-2-イル)シクロペンタノール 18.2 g、トリエチルアミン 15.2 g、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジン 0.5 g をトルエン 80 ml に溶解した。50℃にてアクリル酸クロリド 12.5 g を加え、そのままの温度で 1 時間攪拌した。水 50 ml を 30℃以下で加え、通常の後処理操作を行った。減圧蒸留を行い、アクリル酸 1-(7-オキサノルボルナン-2-イル)シクロペンチル 19.7 g を得た (二工程収率 84%)。

沸点: 95-98/29 Pa

IR (薄膜): $\nu = 2960, 2873, 1720, 1633, 1619, 1469, 1450, 1402, 1332, 1297, 1280, 1197, 1168, 1120, 1045, 998, 985, 962, 944, 881, 811 \text{ cm}^{-1}$

主要異性体の $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz in CDCl_3): $\delta = 1.31$ (1H, dd), 1.41-1.48 (1H, m), 1.52-1.93 (9H, m), 1.99-2.05 (1H, m), 2.22-2.26 (1H, m), 2.35-2.43 (1H, m), 2.75-2.81 (1H, m), 4.39 (1H, t), 4.57 (1H, t), 5.75 (1H, dd), 6.04 (1H, dd), 6.31 (1H, dd) ppm

【0145】

[合成例 1-5] monomer 5 の合成

アクリル酸クロリドの代わりにメタクリル酸クロリドを使用した以外は合成例 1-4 と同様な方法でメタクリル酸 2-(7-オキサノルボルナン-2-イル)シクロペンチルを得た (二工程収率 73%)。

沸点: 94-96/13 Pa

IR (薄膜): $\nu = 2975, 2956, 2873, 1712, 1637, 1469, 1450, 1400, 1376, 1328, 1303, 1270, 1180, 1159, 1002, 987, 939, 883, 848, 815 \text{ cm}^{-1}$

主要異性体の $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz in CDCl_3): $\delta = 1.30$ (1H, dd), 1.41-1.50 (1H, m), 1.52-2.07 (13H, m), 2.16-2.18 (1H, m), 2.35-2.47 (1H, m),

2.78-2.89 (1H, m), 4.38 (1H, t), 4.57 (1H, t), 5.49 (1H, m), 5.99 (1H, m) ppm

【0146】

[合成例1-6] monomer 6の合成

29.5gのmonomer 1をトルエン30mlに溶解し、30℃以下でシクロペンタジエン11.6gを滴下した。50℃にて10時間攪拌し、減圧蒸留により、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(2-テトラヒドロフラニル)シクロペンチル37.1gを得た(収率96%)。

沸点: 116-118/33Pa

IR (薄膜): $\nu = 2971, 2871, 1727, 1448, 1336, 1270, 1232, 1203, 1167, 1108, 1072, 1024, 995, 937, 865, 839, 711 \text{ cm}^{-1}$

主要異性体の $^1\text{H-NMR}$ (300MHz in CDCl_3): $\delta = 1.20-2.25$ (17H, m), 2.81-2.94 (2H, m), 3.16 (1H, s), 3.68-3.89 (2H, m), 4.47 (1H, t), 5.86-5.97 (1H, m), 6.14-6.22 (1H, m) ppm

【0147】

[合成例1-7] monomer 7の合成

monomer 1の代わりにmonomer 2を使用した以外は合成例1-6と同様な方法で5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-(7-オキサノルボルナン-2-イル)-2-プロピルを得た(収率95%)。

沸点: 120-122/13Pa

IR (薄膜): $\nu = 3060, 2973, 2946, 2871, 1727, 1463, 1450, 1382, 1365, 1336, 1301, 1272, 1253, 1230, 1205, 1187, 1164, 1133, 1108, 1027, 998, 973, 931, 917, 887, 838, 815, 709 \text{ cm}^{-1}$

主要異性体の $^1\text{H-NMR}$ (600MHz in CDCl_3): $\delta = 1.27$ (1H, t), 1.35-1.67 (11H, m), 1.72-1.91 (3H, m), 2.05-2.24 (2H, m), 2.88-2.91 (2H, m), 3

. 18 (1H, s), 4.46 (1H, t), 4.57-4.61 (1H, m)
 , 5.88-5.95 (1H, m), 6.18-6.21 (1H, m) ppm

【0148】

【合成例1-8】 monomer 8の合成

monomer 1の替わりにmonomer 4を使用した以外は合成例1-6
 と同様な方法で5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(7-オキサノルボルナ
 ン-2-イル)シクロペンチルを得た(収率93%)。

沸点: 132-135/13Pa

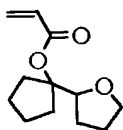
IR (薄膜): $\nu = 3060, 2973, 2871, 1725, 1471, 1448, 1334, 1270, 1230, 1191, 1164, 1132, 1108, 1022, 1000, 941, 883, 838, 815, 709 \text{ cm}^{-1}$

主要異性体の $^1\text{H-NMR}$ (600MHz in CDCl_3): $\delta = 1.24$
 -1.33 (4H, m), 1.47-1.69 (6H, m), 1.74-1.92 (5H, m), 2.01-2.19 (2H, m), 2.23-2.33 (1H, m), 2.66-2.71 (1H, m), 2.87-2.91 (2H, m),
 3.17 (1H, s), 4.36-4.40 (1H, m), 4.54-4.59 (1H, m), 5.90-5.95 (1H, m), 6.17-6.21 (1H, m) ppm

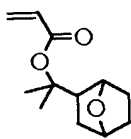
【0149】

【化38】

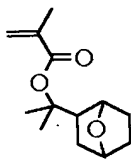
(monomer 1)



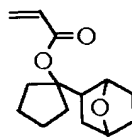
(monomer 2)



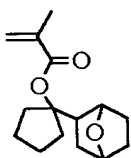
(monomer 3)



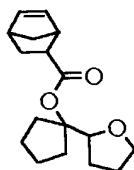
(monomer 4)



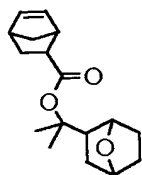
(monomer 5)



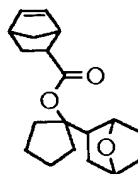
(monomer 6)



(monomer 7)



(monomer 8)



【0150】

[合成例 2]

本発明の高分子化合物を以下に示す処方で合成した。

[合成例 2-1] Polymer 1 の合成

78.5 g の monomer 1、70.9 g のメタクリル酸ヒドロキシアダマンチル、77.8 g のメタクリル酸4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン-2-イル及び1500 g のテトラヒドロフランを混合した。この反応混合物を60℃まで加熱し、6.4 g の2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を加え、60℃を保ちながら15時間攪拌した。室温まで冷却した後、反応液を、9 L のメタノールに激しく攪拌しながら滴下した。生じた固形物を濾過して取り、40℃で15時間真空乾燥したところ、下記式 Polymer 1 で示される白色粉末固体状の高分子化合物が得られた。収量は209 g、収率は92%であった。なお、Mw は、ポリスチレン換算でのGPCを用いて測定した重量平均分子量を表す。

【0151】

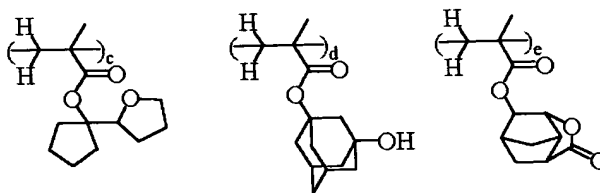
[合成例 2-2~4] Polymer 2~4 の合成

上記と同様にして、又は公知の処方で、Polymer 2~4 を合成した。

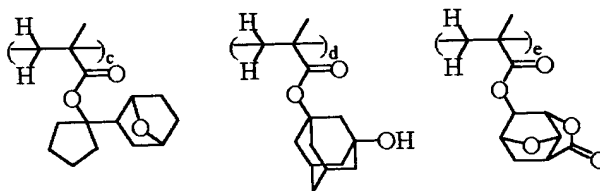
【0152】

【化 39】

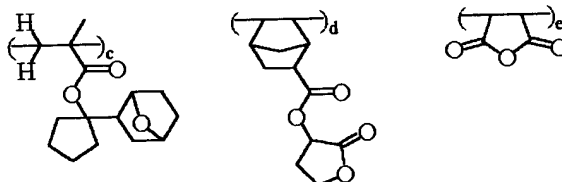
(Polymer 1)
(c=0.35, d=0.30, e=0.35, Mw=10,300)



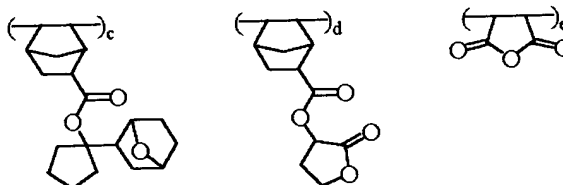
(Polymer 2)
(c=0.35, d=0.30, e=0.35, Mw=10,700)



(Polymer 3)
(c=0.30, d=0.35, e=0.35, Mw=9,300)



(Polymer 4)
(c=0.25, d=0.25, e=0.50, Mw=7,200)



【0153】

〔実施例〕

〔実施例 1〕

本発明の高分子化合物について、ベース樹脂としてレジスト材料に配合した際の疎密依存性及び解像性の評価を行った。

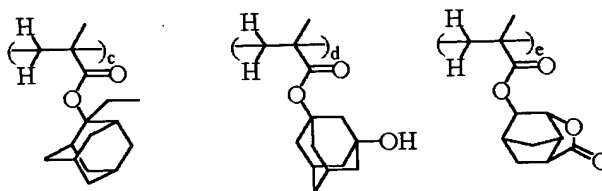
〔実施例 1-1～4 及び比較例 1-1, 2〕

上記式で示されるポリマー (Polymer 1～4) 及び比較として下記式で示されるポリマー (Polymer 5, 6) をベース樹脂とし、酸発生剤、塩基性化合物、及び溶剤を、表 1 に示す組成で混合した。次にそれらをテフロン製フィルター (孔径 0.2 μm) で濾過し、レジスト材料とした。

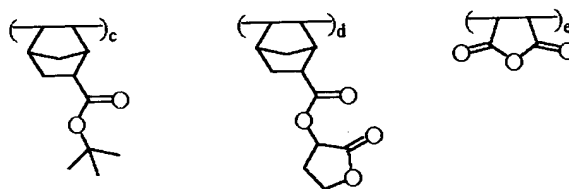
【0154】

【化40】

(Polymer 5)
(c=0.35, d=0.30, e=0.35, Mw=8,200)



(Polymer 6)
(c=0.25, d=0.25, e=0.50, Mw=7,700)



【0155】

シリコンウエハー上に反射防止膜（シブレイ製AR-19）を塗布し、200℃で60秒間バークして作成したウエハー（82nm膜厚）上にレジスト溶液をスピコートイングし、ホットプレートを用い、130℃で60秒間バークし、厚さ0.3μmのレジスト膜を形成した。これをArFエキシマレーザーステッパ（ニコン社製、NA=0.68、σ0.75）を用いて露光し、110℃、90秒間の熱処理を施した後、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて30秒間パドル現像を行った。現像済ウエハーを切断したものを断面SEM（走査型電子顕微鏡）で観察し、0.13μmのグループのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅（μm）を評価レジストの解像度とし、同じ露光量のラインアンドスペース1:10の孤立線の線幅を測長して、グループ線の線幅から孤立線の線幅を引いた値を、孤立パターンと密集パターンの寸法差（nm）とした。また、その際のパターンの形状を矩形、頭丸、T-トップ、順テーパー、逆テーパーのいずれかに分類した。

【0156】

各レジストの組成及び評価結果を表1に示す。なお、表1において、酸発生剤、塩基性化合物及び溶剤は下記の通りである。また、溶剤はすべてFC-430

(住友スリーエム(株)製)を0.01重量%含むものを用いた。

TPSNf:ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム

TMMEA:トリスメトキシメトキシエチルアミン

PGMEA:プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

【0157】

【表1】

		樹脂 (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性化合物 (重量部)	溶剤 (重量部)	最適露光量 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	寸法差 (nm)	形状
実施例	1-1	Polymer 1 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	PGMEA (480)	25	0.11	5	矩形
	1-2	Polymer 2 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	PGMEA (480)	22	0.11	5	矩形
	1-3	Polymer 3 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	PGMEA (480)	28	0.11	6	矩形
	1-4	Polymer 4 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	PGMEA (480)	18	0.11	5	矩形
比較例	1-1	Polymer 5 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	PGMEA (480)	35	0.13	9	T-トップ
	1-2	Polymer 6 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	PGMEA (480)	25	0.13	10	順テーパ

【0158】

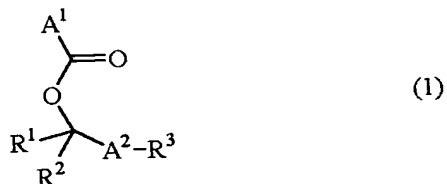
表1の結果より、本発明の高分子化合物が、疎密依存性の小さいレジスト材料を与え、更に本発明のレジスト材料が、高感度かつ高解像性であることが確認された。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 下記一般式（１）で示されるエステル化合物。

【化１】



（式中、 A^1 は炭素－炭素二重結合を有する重合性官能基を示す。 A^2 はフランジイル、テトラヒドロフランジイル又はオキサノルボルナンジイルから選ばれる２価の基を示す。 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に炭素数１～１０の１価炭化水素基を示す。又は、 R^1 、 R^2 は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよい。 R^3 は水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数１～１０の１価炭化水素基を示す。）

【効果】 本発明の高分子化合物をベース樹脂としたレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、感度、解像性、エッチング耐性に優れているため、電子線や遠紫外線による微細加工に有用である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002060]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名

信越化学工業株式会社